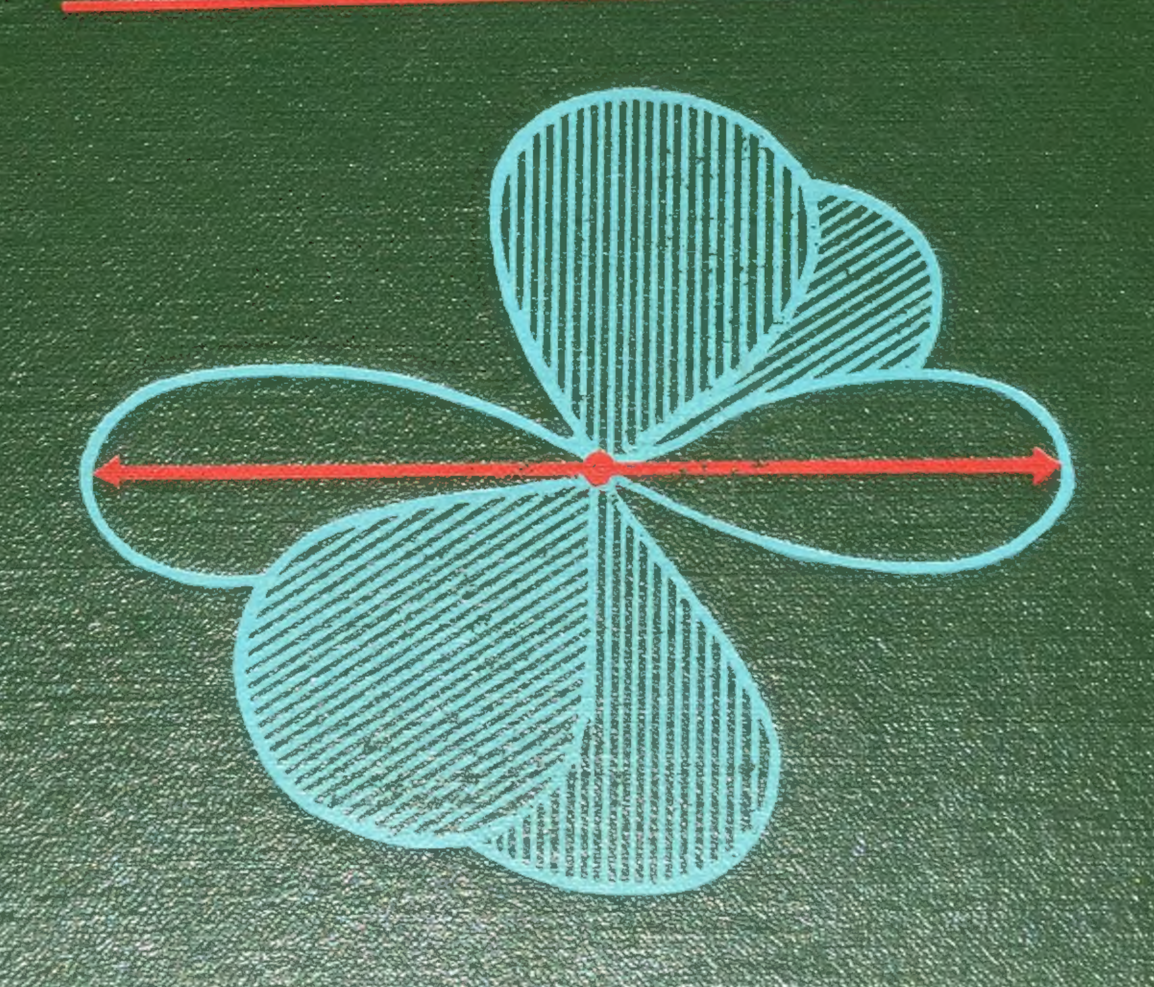
В.А.Пальм

ВВЕДЕНИЕ В ТЕОРЕТИЧЕСКУЮ ОРГАНИЧЕСКУЮ ХИМИЮ



В. А. ПАЛЬМ

ВВЕДЕНИЕ В ТЕОРЕТИЧЕСКУЮ ОРГАНИЧЕСКУЮ ХИМИЮ

Допущено Министерством высшего и среднего специального образования СССР в качестве учебного пособия для студентов химических факультетов университетов



МОСКВА «ВЫСШАЯ ШКОЛА» 1974

547
П 14
УДК 547:541.6(075)

Пальм В. А.
П 14 Введение в теоретическую органическую химию. Учеб. пособие для ун-тов. М., «Высш. школа», 1974.
446 с. с ил.

В основу настоящего пособия был положен принципиально новый подход к изложению основ органической химии. Автор стремится освободить курс от обилия фактического материала описательного характера, требующего запоминания и затрудняющего изучение органической химии. Основное внимание в пособии уделяется систематическому последовательному изложению теоретических основ современной теории строения вещества, классификации и номенклатуре соединений. Очень важное место занимает теория реакций, целью изложения которой является освоение студентами основ самостоятельного анализа механизма и предсказания возможных путей превращения органических соединений исходя из их строения и условий реакции.

П $\frac{0253-539}{001(01)-74}$ 78-74 547

Рецензенты: проф. Темникова Т. И. (ЛГУ) и кафедры органической химии (зав. кафедрой проф. Симонов А. М.) и химии природных и высокомолекулярных соединений (зав. кафедрой чл.-корр. АН СССР Жданов Ю. А.) Ростовского государственного университета.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Стр.

Предисловие 3

Введение 5

ЧАСТЬ I. **ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ И ПОНЯТИЯ ТЕОРИИ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ**

Глава I. **Классическая теория строения** 8

1. Концепция о целочисленности химических связей 8
2. Отражение главных структурных особенностей классическими структурными формулами 10
3. Явление изомерии в органической химии 13
4. Стереоизомерия и стереохимическая гипотеза 16
5. Недостатки классической теории строения 23

Глава II. **Электронные представления в теории строения и электронные структурные формулы** 27

1. Квантовомеханические основы теории строения молекул 27
2. Ограниченность концепции о целочисленности связей 42
3. Понятие о резонансе (мезомерии, сопряжении) 47
4. Электроотрицательность групп и индукционный эффект 57
5. Гиперконъюгация 60
6. Связь между валентными состояниями атомов и пространственным строением молекул 62
7. Понятие об ароматичности циклов. Правило $4n+2$ 64
8. Классификация химических связей 74
9. Некоторые методологические проблемы 77

Глава III. **Основы конформационного анализа** 78

1. Конформации в системах с открытой цепью 78
2. Конформации в циклических системах 82
3. Стерические препятствия свободному вращению 83

Глава IV. **Количественная характеристика свойств заместителей** 85

ЧАСТЬ II. **ОСНОВЫ КЛАССИФИКАЦИИ И НОМЕНКЛАТУРЫ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

Стр.

Глава V. **Классификация (систематика) органических соединений** . . . 89

1. Общие принципы 89
2. Классификация скелетоводородов 91
3. Классификация по признаку функциональных групп 91

Глава VI. **Основы номенклатуры органических соединений** 98

1. Общая характеристика существующих номенклатурных систем . . . 98
2. Номенклатура алифатических углеводородов 99
3. Номенклатура алициклических углеводородов 107
4. Номенклатура ароматических углеводородов . 109
5. Номенклатура гетероциклических соединений 112
6. Номенклатура функциональных производных 118
7. Классификация и номенклатура соединений со смешанными функциями 146

ЧАСТЬ III. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Глава VII. **Энергия образования органических соединений** 162

1. Общие элементарные понятия об энергетических характеристиках молекул 162
2. Энергия нулевых колебаний 164
3. Проблема энергий связей и взаимодействий типа 1—3 или 1—4 . . . 165
4. Метод аддитивных групповых вкладов 168
5. Энергетический эффект индукционного взаимодействия 172
6. Энергетические эффекты резонансных взаимодействий 173
7. Аддитивность теплот испарения и аддитивные групповые вклады для жидкого состояния 175

Глава VIII. **Температура плавления и кипения** 176

1. Температура плавления 176
2. Температура кипения 182

Глава IX. **Полярность и поляризуемость органических молекул** 186

1. Дипольные моменты 186
2. Молекулярная рефракция 198

Глава X. **Спектральные характеристики органических молекул** 204

1. Электронные спектры 204
2. Колебательные спектры 212
3. Спектры ядерного магнитного резонанса 216

ЧАСТЬ IV. РЕАКЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Глава XI. **Классификация реакций** 220

1. Понятие о механизме реакций. Элементарные и брутто-реакции . . . 220
2. Классификация органических реакций 222
3. Классификация реагентов 224
4. Общая схема протекания химических реакций 225

Стр.

5. Факторы, определяющие константы равновесия и скорости реакций . 226
6. Количественный учет влияния строения реагентов и среды на константы скорости и равновесия 228

Глава XII. **Кислотность и основность органических соединений** 235

1. Определение понятий «кислота» и «основание» 235
2. Типы органических кислот и общие закономерности зависимости кислотности от строения 237
3. O—H-Кислоты 239
4. S—H-Кислоты 248
5. N—H-Кислоты 248
6. C—H-Кислоты (карбокислоты) 249
7. Типы органических оснований и общие закономерности зависимости основности от строения 253
8. Аммониевые и фосфониевые основания 255
9. Оксониевые основания. Отклонения от бренстедовской схемы кислотно-основного взаимодействия 258
10. π-Основания 262
11. Вторичные основания 263
12. Взаимодействие органических оснований с апротонными кислотами 265
13. Зависимость кислотности — основности от среды 266
14. Понятие о кислотности и основности среды 271

Глава XIII. **Прототропные таутомерные равновесия** 273

1. Понятие о таутомерии 273
2. Таутомерные системы, быстро достигающие равновесия 275
3. Таутомерия карбокислот 278

Глава XIV. **Важнейшие нуклеофилы и электрофилы и соответствующие им уходящие группы** 280

1. Гетеролитические реакции как процессы с участием обобщенных кислот и оснований 280
2. Важнейшие нуклеофилы и соответствующие им электроотрицательные уходящие группы 281
3. Важнейшие электрофилы и соответствующие им электроположительные уходящие группы 283
4. Реагенты, состоящие из электроотрицательной и электроположительной уходящих групп, соединенных друг с другом 285
5. Примеры использования таблиц 56 и 57 286

Глава XV. **Гетеролитическая диссоциация** 287

1. Лимитирующая стадия реакций типа S_N1 287
2. Влияние строения реагента (субстрата) на гетеролитическую диссоциацию 290
3. Гетеролиз молекул (ионов), содержащих заряженные группы . . . 292
4. Влияние растворителя на скорость гетеролиза 294

Стр.

Глава XVI. **Реакции ионов карбония** 295

1. Взаимодействие ионов карбония с нуклеофилами 295
2. Реакции ионов карбония в качестве карбокислот. Элиминирование типа E1 и конкуренция между реакциями S_N1 и E1 298
3. Аллильная перегруппировка 300
4. Перегруппировка путем миграции заместителей 301
5. Формальные α- и β-миграции атомов водорода и механизм изотопного обмена водорода 302

Глава XVII. **Бимолекулярное нуклеофильное замещение и отщепление** . . 304

1. Атака типа S_N2 на атом sp^3-углерода 304
2. Возможные варианты реакций типа S_N2 305
3. Влияние строения субстрата, природы нуклеофила и растворителя на скорость и равновесие реакций типа S_N2 307
4. Реакции типа E2 308
5. Конкуренция процессов типа S_N1, E1, S_N2 и E2 313
6. Сложность механизмов нуклеофильного замещения и элиминирования 313

Глава XVIII. **Электрофильное замещение у sp^3-углерода** 315

1. Механизмы S_E1 и S_E2 315
2. Некоторые варианты электрофильного замещения у sp^3- углерода . 315
3. Нуклеофильная сольватация металлорганических соединений. Реактив Гриньяра 318

Глава XIX. **Электрофильное присоединение к кратной связи между атомами углерода** 319

1. Первая стадия реакции 319
2. Наиболее важные частные случаи электрофильного присоединения . 320
3. Электрофильное присоединение к енолам, енолятным ионам и виниловым эфирам 324
4. Электрофильное присоединение к сопряженным двойным связям . . 325
5. Препаративное применение реакций электрофильного присоединения к кратным С—С-связям 326

Глава XX. **Реакции электрофильного замещения в ароматическом ядре** . . 326

1. Общая схема реакции 326
2. Наиболее важные частные случаи электрофильного замещения . . . 327
3. Влияние заместителей и гетероатомов в ароматическом ядре на электрофильное замещение 331
4. Некоторые реакции, свойственные активированному ароматическому ядру 339

Глава XXI. **Нуклеофильное присоединение к полярным π-связям** 340

1. Присоединение к карбонильной группе и возможные последующие стадии 340
2. Нуклеофильное присоединение к альдегидам и кетонам 341

Стр.

3. Нуклеофильная атака на ангидриды и галогенангидриды карбоксильных кислот, их сложные эфиры, амиды и другие аналогичные производные . . . 345
4. Относительная электрофильность карбонильных соединений . . . 346
5. Реакции нуклеофильного присоединения к алдиминам и кетиминам и их производным . . . 349
6. Щелочной гидролиз нитрилов . . . 349
7. Нуклеофильное присоединение к кратной углерод-углеродной связи . . . 350
8. Реакции нуклеофильного присоединения к кетенам . . . 351
9. Реакции нуклеофильного присоединения к азотистой кислоте и к N_2O_3 . . . 352
10. Нуклеофильное присоединение к алкинам . . . 354
11. Нуклеофильное присоединение к диазониевым ионам . . . 355

Глава XXII. **Реакции нуклеофильного замещения в ароматическом ядре** . . . 356

1. Реакции типа S_N1 с солями диазония . . . 356
2. Бимолекулярные реакции нуклеофильного замещения в ароматическом ряду . . . 357

Глава XXIII. **Кислотный и основный катализ в органической химии** . . . 358

1. Общие принципы . . . 358
2. Кислотный катализ нуклеофильного замещения . . . 362
3. Реакции спиртов и карбоксильных кислот с галогенангидридами . . . 367
4. Кислотно-каталитическая равновесная гидратация альдегидов и кетонов. Образование полуацеталей и ацеталей . . . 367
5. Реакция типа $A_{Ac}2$ . . . 370
6. Кислотно-каталитические внутримолекулярные перегруппировки . . . 372
7. Другие случаи кислотного катализа . . . 372
8. Некоторые типы основно-каталитических реакций . . . 375

Глава XXIV. **Гомолитическая диссоциация** . . . 381

1. Общая характеристика . . . 381
2. Равновесная гомолитическая диссоциация . . . 382
3. Пиролиз . . . 383
4. Фотолиз . . . 385

Глава XXV. **Радикальное замещение** . . . 385

1. Фотохимическое галогенирование . . . 385
2. Зависимость скорости радикального замещения у атома водорода от строения субстрата . . . 385
3. Образование металлорганических соединений из галогенида и металла . . . 387
4. Аутоксидация . . . 387
5. Цепное хлорирование в присутствии дихлорамидов карбоксильных или сульфоновых кислот . . . 389

Глава XXVI. **Гомолитическое присоединение** 389

1. Присоединение к кратной связи 389
2. Свободнорадикальная полимеризация 390
3. Свободнорадикальное замещение в ароматическом ядре 390

Глава XXVII. **Реакции с синхронным механизмом** 391

1. Общая характеристика 391
2. Синхронные реакции присоединения к кратной связи 392
3. Синхронное пиролитическое *цис*-элиминирование 397
4. Синхронное нуклеофильное замещение атома водорода в α-положении пиридина 399
5. Енолизация и восстановление кетонов под воздействием реактива Гриньяра 399
6. Перегруппировки с циклическим синхронным механизмом 400

Глава XXVIII. **Реакции окисления и восстановления** 401

1. Условное определение понятий окисления и восстановления 401
2. Реакции, имеющие стадию перехода электрона 403
3. Обратимые органические окислительно-восстановительные системы . 408
4. Гидрирование и дегидрирование 409
5. Механизмы окислительно-восстановительных реакций 411
6. Брутто-схемы некоторых реакций окисления 414
7. Брутто-схемы некоторых реакций восстановления 419

Глава XXIX. **Органические соединения в качестве катализаторов** 421

1. Общая характеристика органических катализаторов 421
2. Нуклеофильный катализ 422
3. Понятие о полифункциональном катализе 426
4. Основные принципы действия ферментов 427

Предметный указатель 435

ПРЕДИСЛОВИЕ

Настоящее пособие представляет собой попытку систематического изложения элементарных теоретических основ современной органической химии. Рассматриваются теория строения молекул, классификация и номенклатура органических соединений, зависимость их физических свойств от строения, основные представления из области механизмов реакций и реакционной способности как функций строения соединений и природы реакционной среды.

Такая трактовка предмета органической химии несколько отличается от традиционного построения соответствующего университетского курса, основанного на последовательном описании свойств отдельных классов соединений по схеме: номенклатура и строение, физические свойства, нахождение в природе, методы получения, отдельные представители и практическое значение. Добавление к такому курсу все нового материала и дополнение его разделами, излагающими современные теоретические представления о строении и реакционной способности органических соединений, привели к непомерному росту его объема. Достаточно полное и всестороннее освоение этого материала за время, предусмотренное учебным планом, становится все более нереальной задачей. Это создает предпосылки для доминирования описательного подхода над освоением наиболее общих принципов и понятий.

Выходом из создавшегося положения представляется радикальный пересмотр основ отбора материала, включаемого в курс, а также строгая систематичность при изложении не только классификации соединений, но также проблем, связанных с физическими и химическими свойствами органических соединений. Это означает, что центр тяжести должен быть перенесен с систематического описания на систематическое представление теоретических основ.

Сказанное согласуется с принципом, по которому общие университетские курсы по точным наукам следует максимально разгрузить от фактического и описательного материала, поданного сверх того минимума, который необходим для иллюстрации и разъяснения методики конкретного приложения общетеоретических положений. Настоящее пособие рассматривается автором в качестве попытки создать некий проект курса органической химии, основанный на этом принципе.

Органический синтез по традиции рассматривался в качестве центральной проблемы органической химии. Мы считаем, что, несмотря на огромное историческое, практическое и методическое значение син-

теза, последний все же не может претендовать на роль фундаментальной основы данной науки. Общий теоретический курс должен давать студенту лишь научно-методическую базу для анализа механизма любого конкретного синтеза, а не соответствующие описательные или практические сведения. При этом следует учесть, что в учебном плане отводится достаточно большое число часов для общего практикума по органической химии, почти целиком посвященного знакомству с основами органического синтеза. Этого вполне достаточно, чтобы освоить необходимый минимум практических навыков.

Следует также принять во внимание, что органическая химия занимает важное место в общей специальной подготовке химиков в университетах, какова ни была бы их более узкая специальность. При изучении этого курса может быть получено общее представление о химии ковалентно построенных соединений вообще, а также о механизмах реакций и зависимости реакционной способности химических соединений от их природы. Сведения из этой области, включаемые в курсы общей и физической химии, не могут обеспечить достаточно широкого кругозора, столь необходимого для современного специалиста с университетским образованием.

Основы органической химии изложены в книге в следующей последовательности. В первой части рассматривается классическая теория строения и ее современные модификации. Основам классификации и номенклатуре органических соединений посвящена вторая часть. В третьей части рассматриваются некоторые физические свойства органических соединений в их зависимости от строения. Четвертая часть посвящена реакционной способности органических соединений. Материал в ней классифицирован по типам реакций и рассматривается с точки зрения зависимости механизма, скорости и равновесия реакций от строения участвующих в них соединений, а также от природы растворителя.

Некоторые положения и выводы из квантовой химии и молекулярной спектроскопии, приводимые в первой и третьей частях, изложены заведомо упрощенно, так как рассматриваются с единственной целью — облегчить понимание данного пособия в случае отсутствия у читателя достаточной подготовки в указанных областях, т. е. до знакомства с университетским курсом «Строение материи».

Конкретный материал, подлежащий освещению в курсах «Химическая технология» и «Высокомолекулярные соединения», в книгу не включен.

Написание этой книги оказалось для автора намного более сложной задачей, чем это можно было представить себе заранее. Тем более ценной была помощь, оказанная ему проф. Т. И. Темниковой и чл.-корр. АН СССР, проф. Ю. А. Ждановым совместно с коллективами кафедр органической химии и химии природных и высокомолекулярных соединений Ростовского государственного университета.

В то же время не вызывает сомнений, что и в настоящем виде данное пособие еще далеко от совершенства. Поэтому все критические замечания и предложения будут приняты с благодарностью.

Автор

Введение

Возникновение термина «органическая химия» относится к тому периоду, когда веществам животного и растительного происхождения приписывались некоторые особые свойства, отсутствующие у веществ минерального происхождения. Считалось, например, что первые могут образовываться только в организмах, под влиянием так называемой жизненной силы, а их искусственное получение из минерального сырья в лабораторных условиях невозможно.

Позже было доказано отсутствие принципиальных различий между веществами органического и минерального происхождения, а направленный синтез сложных органических соединений в наши дни стал обычной лабораторной и производственной практикой. Под органической химией стали понимать химию углерода, хотя некоторые простейшие соединения этого элемента рассматриваются также в рамках общей химии.

Однако соединения углерода также не составляют совершенно обособленной совокупности. Свойственная им специфика имеет более общую базу, чем наличие в их составе одного определенного элемента,— она сводится к ковалентности химических связей между атомами (по своей способности к образованию ковалентных связей углерод действительно занимает уникальное место). Поэтому органическая химия может рассматриваться в качестве совершенной модели более общей «ковалентной химии». В таком понимании она составляет неотъемлемую часть общего химического образования.

Имеются также веские практические основания для выделения химии углерода в особую научную дисциплину. Дело в том, что число изученных соединений углерода далеко превышает общее количество соединений, известных для всех остальных элементов, вместе взятых. Что же касается числа потенциально возможных органических соединений, то оно бесконечно. Это придает особую важность проблемам классификации и номенклатуры соединений углерода.

Однако главное содержание органической химии как науки сводится, конечно, не к вопросам классификации и номенклатуры, сколь бы существенны они ни были. Оно заключено в представлениях о геометрическом и электронном строении молекул и в закономерностях, связывающих строение со всеми физическими и химическими свойствами соответствующих соединений.

Эти представления возникли как результат более чем векового развития учения о строении и свойствах соединений углерода. В этом развитии можно различить несколько этапов спокойной эволюции взглядов, отделенных друг от друга периодами существенной ломки основных принципов. Первый такой этап продолжался до 60-х годов прошлого столетия. За это время были заложены основы органического анализа и синтеза и возникли первые теоретические представления, призванные объяснить наблюдаемое многообразие соединений углерода. Было установлено, что индивидуальность многих органических соединений определяется не только числом и природой атомов, входящих в состав соответствующих молекул. Такое явление не находило себе объяснения в рамках стехиометрических брутто-формул. Поэтому последние были дополнены положениями, так или иначе основанными на идее о существовании какой-то внутренней упорядоченности атомов, объединенных в одну молекулу. Эти положения воплотились в *теории радикалов*, которая позже эволюционировала в *теорию типов.*

Согласно теории радикалов в молекулах органических соединений роль атомов могут играть их сочетания — *радикалы* (например, CH_3, C_2H_5), которым приписывалось свойство переходить в результате химических реакций в неизменном виде из одних молекул в другие.

Теория типов переняла понятие радикалов, введя при этом понятие замещения радикалами атомов водорода в молекулах неорганических гидридов (H_2O, NH_3, H_2S) и метана, что позволило классифицировать различные соединения по типам воды, аммиака, метана и т. д. и объяснить некоторые случаи изомерии

$$\underbrace{\underset{\text{метиловый спирт}}{O\left\{\begin{matrix} C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right.} \ \text{изомерен} \ \underset{\text{диметиловый эфир}}{O\left\{\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\right.}}_{\text{тип воды}} \quad \underbrace{\underset{\text{пропиламин}}{N\left\{\begin{matrix} C_3H_7 \\ H \\ H \end{matrix}\right.} \ \text{изомерен} \ \underset{\text{триметиламин}}{N\left\{\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\right.}}_{\text{тип аммиака}}$$

Однако одному и тому же соединению могло соответствовать несколько типовых формул, привлекаемых для объяснения различных химических превращений этого соединения.

Теория типов была еще далека от создания подлинной научной основы для классификации органических соединений, не говоря уже о предсказании их свойств.

Первый период ломки фундаментальных представлений связан с именем А. М. Бутлерова — создателя теории химического строения молекул. Введение понятия химического строения как определенной последовательности дискретных связей между атомами, объединенными в данную молекулу, оказалось исключительно плодотворным и предопределило на многие годы дальнейшее развитие органической химии. После дополнения стереохимическими представлениями классический вариант теории строения стал фактически учением о геометрии молекул и об определяющем значении этой геометрии для понимания химических и физических свойств органических соединений.

Этап бурного развития органической химии в рамках усовершенствования и все более широкого приложения классической теории

строения продолжался до начала 30-х годов XX в., когда произошла следующая ломка основных принципов.

Необходимость этого диктовалось несостоятельностью концепции о целочисленности дискретных ковалентных связей, а ее возможность определялась проникновением в химию сначала электронных, а затем и квантовомеханических представлений. В результате возникли электронная и квантовомеханическая теории строения молекул, позволившее перешагнуть за рамки целочисленной дискретности классических структурных представлений. Благодаря этому был достигнут значительный прогресс в понимании сущности зависимости физико-химических свойств органических соединений от их строения.

В области экспериментальной техники новый этап развития, начавшийся в 30-е годы, характеризуется ускоренными темпами внедрения физических методов исследования вещества. Все большее значение приобретает количественная характеристика химических и физических свойств органических соединений, лавинообразно нарастает накопление соответствующих экспериментальных данных. Возникают и получают все большее развитие количественные соотношения, связывающие различные химические и физические свойства органических соединений с их строением, а также с природой среды, в которой они растворены.

Широкое внедрение количественного подхода к проблемам органической химии, происходящее в настоящее время, можно рассматривать как признак наступления нового этапа ее развития, завершающего процесс превращения добутлеровской описательной дисциплины в точную физическую науку, обладающую вполне стройной количественной теорией и соответствующим математическим аппаратом.

Часть I

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ И ПОНЯТИЯ ТЕОРИИ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ

Глава I

КЛАССИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ СТРОЕНИЯ

1. КОНЦЕПЦИЯ О ЦЕЛОЧИСЛЕННОСТИ ХИМИЧЕСКИХ СВЯЗЕЙ

Основным положением классической теории химического строения* является постулат о существовании дискретных целочисленных химических связей. Согласно этому постулату, химическая связь представляет собой строго направленное притяжение между двумя атомами, полностью локальное, т. е. ограниченное только двумя данными атомами. Интенсивность этого взаимодействия не может меняться непрерывно. Она либо равна нулю (отсутствие химической связи), либо характеризуется вполне определенной величиной, зависящей от природы связываемых атомов.

Согласно указанному постулату, атомы каждого элемента обладают способностью к образованию только строго ограниченного числа химических связей. Это число характерно для данного элемента и называется *валентностью*.

Как видно, принимается, что силы, обусловливающие химическую связь, в принципе отличны от таких известных из физики явлений, как электростатическое, магнитное или гравитационное поля: их действие не имеет преимущественного направления и число объектов, подверженных этому действию, не ограничено.

С точки зрения современной науки, изложенное представление о валентности, несомненно, примитивно и неприменимо в общем случае, поскольку в нем отражена только способность элементов к образованию идеальных ковалентных связей. Но, поскольку во многих органических соединениях с бóльшим или меньшим приближением действительно реализуется идеальная ковалентность (особенно это относится к связям С—С и С—Н), концепция о целочисленности связей не потеряла своего значения и в настоящее время.

Чтобы компенсировать наиболее явные недостатки концепции о целочисленности связей, дополнительно принимают следующие допущения:

* Главные исходные посылки этой теории были сформулированы и экспериментально проверены А. М. Бутлеровым в 60-х годах XIX в.

1) валентность одного и того же элемента может варьировать в пределах нескольких, отличных друг от друга, целочисленных значений;

2) на образование связи между двумя атомами каждым из них может быть израсходовано две или три единицы валентности, в результате чего наряду с обычными однократными связями могут существовать двойные и тройные.

А. М. Бутлеровым было введено и экспериментально проверено положение о равноценности всех четырех валентностей углерода. Равноценны также валентности одинаковой кратности для любой из приведенных ниже моделей валентных состояний атомов.

Концепция о целочисленности связей включает в себя также представление о возможности только целочисленных (в единицах элементарного заряда) электрических зарядов, каждый из которых локализован на строго определенном атоме.

Обозначив каждую единицу валентности черточкой, исходящей от химического символа соответствующего атома, а химическую связь — черточкой, соединяющей символы двух атомов, можно получить атомные модели, которые при их соответствующей комбинации приводят к молекулярным моделям. Последние обычно называются *структурными формулами*.

Атомные модели для тех состояний элементов (валентных состояний), которые чаще всего встречаются в практике элементарной органической химии, приведены в табл. 1.

Таблица 1

Важнейшие классические атомные модели

Элементы	Модели валентных состояний
Водород	$-H$
Углерод	$-\overset{\mid}{\underset{\mid}{C}}-$, $-\overset{\mid}{C}=$, $-C\equiv$, $=C=$, $=C$, $-\overset{\mid}{\underset{\mid}{C}}{}^{-}$, $-\overset{\mid}{\underset{\mid}{C}}{}^{+}$
Азот	$-\overset{\mid}{N}-$, $-N=$, $N\equiv$, $-\overset{\mid}{\underset{\mid}{N}}{}^{+}-$, $=\overset{+}{N}=$, $\equiv\overset{+}{N}-$, $-\overset{\mid}{N}{}^{-}$
Кислород	$-O-$, $=O$, $-\overset{\mid}{O}{}^{+}-$, $=\overset{+}{O}-$, $-O^{-}$
Галогены	$-F$, $-Cl$, $-Br$, $-I$
Кремний	$-\overset{\mid}{\underset{\mid}{Si}}-$
Фосфор	$-\overset{\mid}{P}-$, $=P-$, $-\overset{\diagdown\diagup}{\underset{\mid}{P}}-$, $-\overset{\mid}{\underset{\mid}{P}}=$, $-\overset{\mid}{\underset{\mid}{P}}{}^{+}-$
Сера	$-S-$, $-\overset{\mid}{S}=$, $=\overset{\mid}{\underset{\mid}{S}}=$, $-\overset{\mid}{S}{}^{+}-$, $-S^{-}$
Металлы	$-Mg-$, $-Zn-$, $-Hg-$, $-Na$, $-K$ и т. д.

Из атомных моделей можно составить всевозможные структурные формулы, соединяя попарно валентные черточки, принадлежащие символам различных элементов. При этом не должно оставаться свободных валентностей.

Чтобы получаемые путем такой комбинаторики структурные формулы соответствовали реально существующим соединениям, необходимо придерживаться еще некоторых дополнительных правил. Во-первых, если составленная структурная формула обладает суммарной зарядностью (алгебраическая сумма зарядов на атомах), отличной от нуля, необходимо добавить противоион (или несколько противоионов) соответствующей зарядности. В качестве таких противоионов могут выступать как известные неорганические ионы (Na^+, K^+, Cl^-, SO_4^{2-} и т. д.), так и органические ионы, составленные из рассматриваемых атомных моделей.

Во-вторых, существуют ограничения при комбинировании символов одного и того же элемента в цепочки. Только для углерода длина такой цепочки может быть сколь угодно большой. В случае же азота предельная длина составляет четыре атома, для кислорода и серы — два атома *. Длина цепочек из атомов кремния может доходить до шести звеньев, но для обычной кремнийорганической химии такие цепочки мало существенны. Также невелико значение цепочек, образованных из атомов фосфора.

Структурные формулы, построенные из классических атомных моделей, содержат информацию о последовательности атомов в соответствующей молекуле, соединенных ковалентными связями, о кратности этих связей в целочисленном приближении и о пространственных конфигурациях, обусловливающих геометрическую изомерию. Представленные в виде пространственных проекционных формул, они позволяют передавать информацию о стереоизомерии любого типа. Следовательно, каждому индивидуальному органическому соединению соответствует полностью специфическая структурная формула.

Любые более современные способы изображения строения молекул так или иначе сводятся к дополнению классических формул новыми символами или к использованию нескольких классических формул для отражения строения одного и того же соединения, т. е. и в современной органической химии классические структурные формулы остаются фундаментальным средством изображения строения молекул.

2. ОТРАЖЕНИЕ ГЛАВНЫХ СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ КЛАССИЧЕСКИМИ СТРУКТУРНЫМИ ФОРМУЛАМИ

Основу любого органического соединения составляет его углеродный скелет. Он может быть либо целостным, либо состоять из нескольких изолированных друг от друга частей, связанных посредством атомов других элементов (гетероатомов):

* Это относится к обычной практике органической химии. Для серы существуют и более длинные цепочки, например в политионовых кислотах. В озоне имеется цепочка из трех атомов кислорода.

```
 |  |  |  |  |                    |  |          |  |     |
—C—C—C═C—C—                 —C—C—O—C—C—N—C—
 |  |        |                    |  |          |  |     |
   —C—
    |
```

целостный углеродный скелет

углеродный скелет, состоящий из изолированных фрагментов

Все углеродные атомы скелета должны быть четырехвалентны (за исключением редких случаев, когда встречается так называемый двухвалентный углерод). Валентности, не использованные при составлении углеродного скелета, необходимо «насытить» за счет валентностей других атомов так, чтобы не оставалось свободных валентностей. Это проще всего сделать, добавляя соответствующее число атомов водорода

```
     H      H  H  H  H
     |      |  |  |  |
  H—C——C—C═C—C—H
     |      |        |
     H  H—C—H      H
            |
            H

   H  H     H  H  H  H  H
   |  |     |  |  |  |  |
H—C—C—O—C—C—C—N—C—H
   |  |     |  |  |     |
   H  H     H  H  H     H
```

однако возможны самые различные варианты.

Концы углеродного скелета могут оставаться свободными, или же они могут быть связаны друг с другом либо непосредственно, либо через атом (или атомы) какого-либо другого элемента так, что возникает циклическое образование

```
     \ /               \ /
      C                 C
    /   \             /   \
 >C       C<       >C       C<
   |      |          |      |
  —C——C—          >C       C<
   |      |           \   /
                        O
```

и т. д.

При написании структурных формул следует помнить об идентичности валентностей одинаковой кратности одного и того же атома и иметь в виду, что индивидуальность молекулы, не содержащей двойных связей, определяется только последовательностью атомов. Фактический смысл этого заключается в том, что допустимо относительное вращение двух частей молекулы, связанных одиночной связью, без нарушения химической индивидуальности соответствующего соединения. Кроме того, одна и та же последовательность связей или атомов может быть изображена разными способами. Приведем несколько примеров разной записи структурной формулы для одного и того же соединения:

а) метанол

$$\begin{array}{ccccccc} & & H & & & & \\ & & | & & & & \\ H & - & C & - & O & - & H \\ & & | & & & & \\ & & H & & & & \end{array} \quad \begin{array}{ccccc} & & O & - & H \\ & & | & & \\ H & - & C & - & H \\ & & | & & \\ & & H & & \end{array} \quad \begin{array}{ccccccc} & & & & H & & \\ & & & & | & & \\ H & - & O & - & C & - & H \\ & & & & | & & \\ & & & & H & & \end{array} \quad \begin{array}{ccccc} & & H & & H \\ & & | & & | \\ H & - & C & - & O \\ & & | & & \\ & & H & & \end{array} \quad \text{и т. д.}$$

б) бутан

$$\begin{array}{ccccccc} & & H & & H & & \\ & & | & & | & & \\ H & - & C & - & C & - & H \\ & & | & & | & & \\ & & H & H- & C & - & H \\ & & & & | & & \\ & & & H- & C & - & H \\ & & & & | & & \\ & & & & H & & \end{array} \quad \begin{array}{ccccccccccc} & & H & & H & & H & & H & & \\ & & | & & | & & | & & | & & \\ H & - & C & - & C & - & C & - & C & - & H \\ & & | & & | & & | & & | & & \\ & & H & & H & & H & & H & & \end{array} \quad \begin{array}{ccccccc} & & H & & & & \\ & & | & & & & \\ H & - & C & -H & H & & \\ & & | & & | & & \\ H & - & C & - & C & - & H \\ & & | & & | & & \\ & & H & H- & C & - & H \\ & & & & | & & \\ & & & & H & & \end{array} \quad \text{и т. д.}$$

в) изобутиламин

$$\begin{array}{ccccccccc} & & & & H & & & & \\ & & & & | & & & & \\ & & H & H- & C & -H & H & & \\ & & | & & | & & | & & \\ H_2N & - & C & - & C & - & C & - & H \\ & & | & & | & & | & & \\ & & H & & H & & H & & \end{array} \quad \begin{array}{ccccccccc} & & H & & & & & & \\ & & | & & & & & & \\ H & - & C & -H & H & & H & & \\ & & | & & | & & | & & \\ H & - & C & - & C & - & N & - & H \\ & & | & & | & & & & \\ H & - & C & -H & H & & & & \\ & & | & & & & & & \\ & & H & & & & & & \end{array} \quad \begin{array}{ccccccccc} & & H & & H & & H & & \\ & & | & & | & & | & & \\ H & - & C & - & C & - & C & - & H \\ & & | & & | & & | & & \\ & & H & H- & C & -H & N & - & H \\ & & & & | & & | & & \\ & & & & H & & H & & \end{array}$$

и т. д.

Обычно структурные формулы записываются более схематично с использованием различных упрощений, например

$$CH_3CH_2CH_2CH_2C(CH_3)_3 \quad \text{или} \quad CH_3(CH_2)_3C(CH_3)_3$$

вместо

$$\begin{array}{ccccccccccccccc} & & & & & & & & & & H & & & & \\ & & & & & & & & & & | & & & & \\ & & H & & H & & H & & H & H- & C & -H & H & & \\ & & | & & | & & | & & | & & | & & | & & \\ H & - & C & - & C & - & C & - & C & - & C & - & C & - & H \\ & & | & & | & & | & & | & & | & & | & & \\ & & H & & H & & H & & H & H- & C & -H & H & & \\ & & & & & & & & & & | & & & & \\ & & & & & & & & & & H & & & & \end{array}$$

$$C_2H_5-NH-CH_3 \quad \text{вместо} \quad \begin{array}{ccccccccc} & & H & & H & & H & & H \\ & & | & & | & & | & & | \\ H & - & C & - & C & - & N & - & C & - & H \\ & & | & & | & & & & | \\ & & H & & H & & & & H \end{array}$$

вместо

вместо

вместо и т. д.

Однако при таком упрощении необходимо следить, чтобы не пропадала специфичность изображаемой структуры.

3. ЯВЛЕНИЯ ИЗОМЕРИИ В ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Под термином *«изомерия»* понимается неидентичность молекул, состоящих из тождественных наборов атомов. Различным возможным изомерам соответствует одна и та же брутто-формула, отражающая молекулярный состав и соответствующая определенному молекулярному весу. Открытие изомерии послужило в свое время толчком для совершенствования представлений о качественной специфике различных индивидуальных соединений, поскольку знания только молекулярных формул для раскрытия сущности этой специфики было явно недостаточно.

Изомерия обусловлена различиями химического строения молекул одного и того же состава. Некоторые разновидности изомерии автоматически вытекают из возможности построения нескольких структурных формул, исходя из какого-то заданного набора атомов различных элементов.

1. **Изомерия углеродного скелета.** Этот тип изомерии следует из возможности построения различных (с разной степенью разветвленности) углеродных скелетов из некоторого заданного числа n углеродных атомов, если $n \geqslant 4$. Насыщая все свободные валентности углеродных скелетов атомами водорода, можно получить формулы всевозможных изомерных углеводородов. Приведем некоторые примеры:

а) $n=4$ $CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$, бутан

$$\begin{array}{c} CH_3-CH-CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{array}$$
изобутан

б) $n=5$ $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$; пентан

$$\begin{array}{c} CH_3-CH-CH_2-CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{array}$$
изопентан

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH_3-C-CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{array}$$
неопентан

Количество изомеров такого типа очень быстро возрастает с увеличением числа n углеродных атомов

n	Количество изомеров
4	2
5	3
6	5
7	9
15	4 347
40	62 391 178 805 831

2. Изомерия, связанная с положением гетероатома в цепи. Если углеродный скелет фрагментирован, то различные изомеры могут быть получены перераспределением атомов углерода, расположенных в различных фрагментах. Изомерами такого типа являются, например, следующие соединения:

а) $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-OH$; бутиловый спирт

$CH_3-CH_2-CH_2-O-CH_3$ метилпропиловый эфир

$CH_3-CH_2-O-CH_2-CH_3$ диэтиловый эфир

(метилпропиловый эфир и диэтиловый эфир — метамеры)

б) $CH_3-CH_2-CH_2-NH_2$ пропиламин

$CH_3-CH_2-NH-CH_3$ метилэтиламин

$$\begin{array}{c} CH_3-N-CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{array}$$
триметиламин

В пределах одного и того же класса соединений такая изомерия называется *метамерией*.

3. Изомерия положения. Атомы или группировки атомов (функциональные группы), не входящие в состав углеродного скелета, могут быть соединены с различными углеродными атомами углеродного скелета. Такая *изомерия положения* иллюстрируется следующими примерами:

$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2Cl$
1-хлорпентан

$$\begin{array}{c} CH_3-CH_2-CH_2-CH-CH_3 \\ | \\ Cl \end{array}$$
2-хлорпентан

$$\begin{array}{c} CH_3-CH_2-CH-CH_2-CH_3 \\ | \\ Cl \end{array}$$
3-хлорпентан

CH_3 / —OH — орто-крезол

CH_3 / —OH — мета-крезол

CH_3 / OH — пара-крезол

К рассматриваемому типу изомерии можно отнести также изомерию, вызванную различным положением двойных или тройных связей в углеродном скелете

$$\underset{\text{1-бутен}}{CH_2=CH-CH_2-CH_3} \quad \text{и} \quad \underset{\text{2-бутен}}{CH_3-CH=CH-CH_3}$$

$$\underset{\text{1-пентен-4-ин}}{CH\equiv C-CH_2-CH=CH_2} \quad \text{и} \quad \underset{\text{1-пентен-3-ин}}{CH_3-C\equiv C-CH=CH_2}$$

и

1,3-циклогексадиен 1,4-циклогексадиен

4. Геометрическая изомерия. Приведенные плоскостные атомные модели правильно отражают пространственное расположение атомов, непосредственно примыкающих к углеродным атомам, связанным друг с другом двойной связью. Для этого достаточно принять, что вращение вокруг двойной связи невозможно, в противоположность допустимости такого вращения вокруг одиночной связи. Исходя из этого положения, соединения типа

$$\begin{array}{c} ■ \\ | \\ a-C-b \\ | \\ a-C-b \\ | \\ a \end{array} \quad \text{и} \quad \begin{array}{c} a \\ | \\ b-C-a \\ | \\ a-C-b \\ | \\ a \end{array}$$

где a и b — отличающиеся друг от друга структурные фрагменты, нельзя назвать изомерами — они полностью идентичны, поскольку второе можно получить из первого путем поворота на 180° вокруг одиночной связи между атомами углерода.

В отличие от этого соединения типа

$$\begin{array}{c} b-C-a \\ \| \\ b-C-a \end{array} \quad \text{и} \quad \begin{array}{c} b-C-a \\ \| \\ a-C-b \end{array}$$

в которых вращение вокруг двойной связи невозможно, не идентичны и, следовательно, являются изомерами. Такая изомерия называется *геометрической*.

Геометрическая изомерия возможна только при условии, что с каждым из углеродных атомов, образующих двойную связь, связаны два различных структурных фрагмента.

В приведенных примерах можно различить *цис-* и *транс-* изомеры. Первый соответствует расположению структурных фрагментов, отличных от атомов водорода, «по одну сторону» от оси двойной связи, например

$$\begin{array}{c} H-C-CH_3 \\ \| \\ H-C-CH_3 \end{array} \qquad \begin{array}{c} CH_3-C-H \\ \| \\ H-C-CH_3 \end{array} \qquad \begin{array}{c} H-C-CH_3 \\ \| \\ H-C-Cl \end{array} \qquad \begin{array}{c} CH_3-C-H \\ \| \\ H-C-Cl \end{array}$$

цис-2-бутен; транс-2-бутен; цис-1-хлоро-1-пропен; транс-1-хлоро-1-пропен

Однако в общем случае невозможно отнести один из геометрических изомеров к *цис-*, а другой к *транс-* форме, пользуясь при этом какими-либо абсолютными формальными критериями. Таково положение в случае, например, двух изомерных 1-хлоро-1-бромо-1-пропенов

$$\begin{array}{c} Br-C-Cl \\ \| \\ H-C-CH_3 \end{array} \qquad \begin{array}{c} Cl-C-Br \\ \| \\ H-C-CH_3 \end{array}$$

В таких случаях смысл приставок *цис-* и *транс-* может быть только условным. Тем не менее относительное *цис-* или *транс-*расположение фрагментов, связанных с разными углеродными атомами, соединенными двойной связью, абсолютно.

4. СТЕРЕОИЗОМЕРИЯ И СТЕРЕОХИМИЧЕСКАЯ ГИПОТЕЗА

Перечисленными примерами исчерпываются возможности применения классических плоскостных атомных моделей для объяснения различных типов изомерии. В то же время существуют другие типы, которые не могут быть объяснены плоскостными моделями. Так, например, существует три различных индивидуальных соединения, отвечающих структурной формуле

$$\begin{array}{l} HOOC-CH-CH-COOH \\ \qquad\quad | \qquad\;\; | \\ \qquad\;\; HO \quad\; OH \end{array},$$

тогда как плоскостные модели допускают существование только одного соединения такого строения. Соединений, отвечающих формуле

$$\begin{array}{c} \square \begin{array}{l} -CH_3 \\ \\ -CH_3 \end{array} \end{array}$$

2,2-диметилциклобутан

также существует не одно, а три.

Попытки объяснить это явление привели к возникновению так называемой *стереохимической гипотезы* (Вант-Гофф). В основу этой гипотезы положено представление о молекулах как о пространственных образованиях. Согласно стереохимической гипотезе, явления изомерии,

не объяснимые исходя из плоскостных атомных моделей, обусловлены различными вариантами взаимного пространственного расположения атомов или структурных фрагментов при одной и той же последовательности атомов и химических связей между ними.

В основе стереохимической гипотезы лежит представление о симметрии молекул: как любые трехмерные образования, молекулы могут обладать плоскостью и центром симметрии *. Известно, что все объекты, обладающие одним из этих элементов симметрии, тождественны со своими зеркальными отражениями. Иначе обстоит дело с объектами, лишенными плоскости и центра симметрии — они не идентичны со своими зеркальными отражениями. Простейшим примером могут служить правая и левая рука, являющиеся зеркальными отражениями друг друга: они не совместимы в пространстве при любом способе наложения их друг на друга.

Известно, что кристаллы, не обладающие указанными элементами симметрии, могут существовать в двух так называемых *энантиоморфных формах*, относящихся друг к другу как объект к своему зеркальному отражению. Такие кристаллы обладают специфической способностью вращать плоскость поляризации света, причем энантиоморфные формы характеризуются равным по абсолютному значению, но противоположным по знаку удельным вращением. Примером могут служить кристаллы правовращающего и левовращающего кварца.

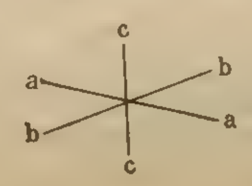
Свойством вращать плоскость поляризации света обладают также некоторые органические соединения, называемые *оптически активными*. Причем для каждого оптически активного соединения существует так называемый *оптический антипод*, во всех остальных отношениях с ним идентичный, за исключением знака вращения плоскости поляризации. Органические соединения сохраняют оптическую активность и в жидком состоянии, и в растворе. Из этого следует, что рассматриваемое явление обусловлено только строением молекул.

Существование оптической изомерии может быть объяснено, по аналогии с энантиоморфностью кристаллов, исходя из понятия о пространственной симметрии молекул. Молекулы, для которых отсутствуют плоскость и центр симметрии (так называемые асимметричные молекулы), могут существовать в виде двух форм, относящихся друг к другу как объект к своему зеркальному отражению. Одна из этих форм вращает плоскость поляризации света вправо, другая — влево,

---

* Под плоскостью симметрии понимается плоскость, проходящая через рассматриваемый объект и делящая его на две равновеликие части, которые относятся друг к другу как предмет и его зеркальное отражение.

Центр симметрии расположен в точке пересечения и в середине каждой прямой, соединяющей две сопряженные (симметричные) точки объекта, причем любая точка последнего должна иметь свою сопряженную точку, определенную таким образом



причем абсолютное значение удельного молярного вращения * для них одно и то же. Эти формы и являются *оптическими* (или зеркальными) *изомерами*.

Хотя молекулярную симметрию следует считать наиболее общим критерием наличия или отсутствия оптической изомерии, на практике им нельзя пользоваться без конкретных пространственных представлений о строении молекул. В качестве дополнения к классическому варианту теории химического строения была введена тетраэдрическая модель атома углерода (рис. 1). Согласно этой модели, валентные связи атома углерода расположены в пространстве таким образом, чтобы достигалась наибольшая симметрия, т. е. если атом углерода поместить в центр правильного тетраэдра, то связи будут направлены к углам тетраэдра.

или 109°28′

Рис. 1. Пространственное расположение связей в тетраэдрической модели атома углерода

Если тетраэдрический атом углерода связан с двумя (или бо́льшим количеством) одинаковыми структурными фрагментами, то молекула обладает плоскостью симметрии (рис. 2). Следовательно, она тождественна своему зеркальному отражению и в этом случае оптическая

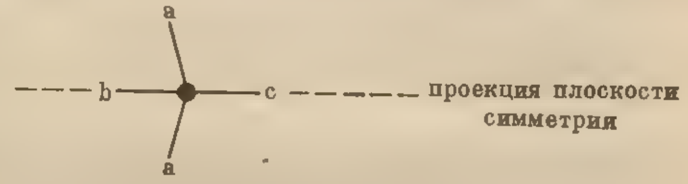


Рис. 2. Наличие плоскости симметрии в молекуле $Ccba_2$, где тетраэдрический атом углерода связан с двумя одинаковыми группами a

изомерия невозможна. Если же тетраэдрический атом углерода связан с четырьмя различными фрагментами, то такая молекула асимметрична и не совпадает со своим зеркальным отражением, что приводит к появлению оптических антиподов.

Тетраэдрическая модель позволяет объяснить также стереоизомерию в циклических молекулах.

Рассмотрим теперь разные варианты стереоизомерии более детально.

Оптическая изомерия. Тетраэдрический атом углерода, связанный с четырьмя различными структурными фрагментами (заместителями), называется *асимметрическим атомом углерода* или *асимметрическим*

---

* Удельное молярное вращение α_D^0 определяется соотношением

$$\alpha_D^0 = \frac{\alpha_D}{Cl},$$

где C — концентрация оптически активного вещества, *моль/л*; l — толщина слоя вещества или его раствора, *см*; α_D — экспериментальное значение угла вращения плоскости поляризации для D-линии — линии натрия.

центром. Молекулы, в состав которых входит такой атом углерода, могут существовать в двух конфигурациях, являющихся оптическими изомерами (антиподами) (рис. 3). Одна из них называется правовращающей, а другая — левовращающей формой. Они обозначаются соответственно буквами *d* и *l* (от лат. dexter и laevus).

Кроме этого, в основном в химии сахаров используются знаки *D* и *L* для обозначения так называемых абсолютных конфигураций (см. стр. 151). Однако *D*-форма не всегда является правовращающей, а *L*-форма — левовращающей, поэтому направление вращения плоскости поляризации света вправо или влево указывается соответственно знаком + или —.

Рис. 3. Схема пространственного расположения атомов в молекулах оптических антиподов. Молекула типа Cabcd не совмещается со своим зеркальным отражением

Эквимолекулярная смесь оптических антиподов обозначается *d*, *l* (*D*, *L*) и называется *рацематом*. Превращение одного из антиподов в рацемат называется *рацемизацией*. Поскольку рацемат представляет собой смесь двух различных соединений, то помимо отсутствия оптической активности (вследствие компенсации вращения, вызванного *D*- и *L*-формами) его свойства не всегда совпадают со свойствами индивидуальных антиподов.

Для изображения оптических изомеров в виде плоскостных структурных формул необходимо придерживаться определенных формальных правил.

Структурная формула записывается так, чтобы два заместителя, связанных с асимметрическим атомом углерода, располагались вертикально (**a** и **c**), а оставшиеся два — горизонтально (**b** и **d**). При этом предполагается, что асимметрический атом углерода расположен в плоскости изображения, заместители **a** и **c** — за плоскостью, а заместители **b** и **d** — перед ней:

Такие структурные формулы, представляющие собой проекции пространственных моделей на плоскость изображения, согласно правилам, нельзя ни «вынимать» из этой плоскости, ни поворачивать в ней вокруг оси на 90°, но поворот на 180° разрешается.

Таким образом, оптическая изомерия и другие явления, связанные с молекулярной асимметрией, могут быть отображены и исследованы в знаковой системе классических плоскостных структурных формул.

Диастереоизомерия. Если число асимметрических атомов углерода больше одного, то возрастает и количество возможных стереоизомеров. Рассмотрим сначала случай двух асимметрических центров на

примере следующих конкретных структур:

CH_3	CH_3	CH_3	CH_3
H—┼—Cl	Cl—┼—H	Cl—┼—H	H—┼—Cl
H—┼—OH	HO—┼—H	H—┼—OH	HO—┼—H
CH_3	CH_3	CH_3	CH_3
I (*D*-)	II (*L*-)	III (*D*-)	IV (*L*-)

Эти формулы написаны в соответствии с изложенным выше правилом: верхний и нижний заместители (группы CH_3—) расположены позади плоскости изображения, заместители же, расположенные справа и слева от асимметрических углеродных атомов, находятся впереди этой плоскости.

Если в молекуле имеется только один асимметрический атом углерода, то при перемене местами двух заместителей (например, **b** и **d** в схеме, приведенной на стр. 19), связанных с асимметрическим углеродным атомом, происходит превращение оптического изомера в его антипод. Такой обмен местами заместителей называется *обращением* или *инверсией* конфигурации соответствующего центра асимметрии.

Для получения оптического антипода соединения с несколькими асимметрическими атомами углерода необходимо произвести обращение конфигурации всех центров асимметрии, имеющихся в данной молекуле (сравните структуры I и II или III и IV). Если же такое обращение конфигурации осуществить не при всех центрах асимметрии, то оптический антипод исходного соединения не возникает, хотя и образуется изомерное с ним соединение. Такие изомеры, характеризующиеся наличием одинаковых асимметрических центров, но отличающиеся конфигурациями у некоторых, но не у всех этих центров, называются *диастереоизомерами*, а соответствующая изомерия — *диастереоизомерией*.

В случае двух центров асимметрии возможны две пары оптических антиподов, причем диастереоизомерны представители из разных пар. В рассматриваемом примере соединениям I и II диастереоизомерны соединения III и IV.

В частном случае, когда оба асимметрических атома углерода связаны с идентичными наборами заместителей

CH_3	CH_3	CH_3	CH_3
HO—┼—H	H—┼—OH	H—┼—OH	HO—┼—H
		s - - - - - - - - -	- - - - - - - - - s
H—┼—OH	HO—┼—H	H—┼—OH	HO—┼—H
CH_3	CH_3	CH_3	CH_3
I *a* (*D*-)	II *a* (*L*-)	III *a*	IV *a*
		мезо-форма	

варианты III*a* и IV*a* оказываются идентичными. Это связано с наличием в молекуле плоскости симметрии *s*. К такому же выводу можно прийти, вращая формулу III*a* или IV*a* в плоскости изображения на 180°.

Следовательно, в этом случае мы имеем дело с одной парой оптических изомеров (I*a* и II*a*) и с диастереоизомерной с ними так называемой *мезо-формой*.

Пользуясь понятиями конфигурации асимметрического центра и ее обращения, можно построить упрощенные формальные модели, легко позволяющие найти количество диастереоизомеров в случае любого числа центров асимметрии. Для этого каждый тип (набор соответствующих заместителей) асимметрического центра кодируется латинской буквой, а две конфигурации, возможные для такого типа,— знаками + и —. Возможные варианты молекул с четырьмя, например, различными центрами асимметрии изобразятся тогда следующим образом:

I		II		III		IV	
a+	a—	a—	a+	a+	a—	a+	a—
b+	b—	b+	b—	b—	b+	b+	b—
c+	c—	c+	c—	c+	c—	c—	c+
d+	d—	d+	d—	d+	d—	d+	d—
D-	*L-*	*D-*	*L-*	*D-*	*L-*	*D-*	*L-*

V		VI		VII		VIII	
a—	a+	a—	a+	a—	a+	a—	a+
b—	b+	b+	b—	b+	b—	b—	b+
c+	c—	c—	c+	c+	c—	c—	c+
d+	d—	d+	d—	d—	d+	d+	d—
D-	*L-*	*D-*	*L-*	*D-*	*L*	*D-*	*L-*

В данном случае имеется восемь пар оптических антиподов, причем представители каждой из таких пар диастереоизомерны со всеми соединениями из остальных пар. Легко показать, что общее количество стереоизомеров для соединения с *n* различными центрами асимметрии равно 2^n. При наличии идентичных центров асимметрии часть этих пар вырождается в мезо-формы, обладающие плоскостью симметрии. Обнаружить мезо-формы легко путем поворота соответствующих схем на 180° в плоскости изображения. Например, для четырех асимметрических центров, попарно идентичных, мы имеем

a+	a—	a—	a+	a—	≡	a+	a—	≡	a+	
b+	b—	b+	b—	b—		b+	b+		b—	
b+	b—	b+	b—	b+		b—	b—		b+	
a+	a—	a+	a—	a+		a—	a+		a—	и т. д.
D-	*L-*	*D-*	*L-*	*мезо-форма*			*мезо-форма*			

Принадлежность к *D*- или *L*-ряду определяется конфигурацией одного из центров асимметрии — ключевого. В приведенных формальных схемах ключевым считается самый нижний, конфигурация (+ или —) которого определяет принадлежность данного соединения к *D*- или *L*-ряду. Более конкретно правила установления принадлежности к одному из этих рядов будут изложены при рассмотрении классификации и номенклатуры моносахаридов.

Стереоизомерия в циклических системах. Тетраэдрическая модель атома углерода характеризуется углом между направлениями двух химических связей (валентным углом), равным 109°24′. Если требовать хотя бы приближенной неизменности этого угла, то циклы, состоящие из трех и четырех атомов углерода, оказались бы невозмож-

ными. Поскольку эксперимент говорит об обратном, то для трех- и четырехчленных циклов приходится допустить существование «аномальных» значений валентных углов. Чтобы привести это допущение в согласие с тетраэдрической моделью, вводится дополнительный постулат о возможности искажения нормальных значений валентных углов в таких системах путем «напряжения» или «изгибания» связей в исходной тетраэдрической модели. Кстати, если попытаться использовать эту модель при изображении двойных и тройных связей, то приходится допустить еще бо́льшие искажения валентных углов.

Принимая постулат об искажении валентных углов, но сохраняя в остальном тетраэдрическую модель, мы приходим к следующим представлениям о пространственном строении циклических систем. У трех-, четырех- и пятичленных циклов все атомы углерода, входящие в цикл, расположены в одной плоскости *. Если оставшиеся валентности этих атомов углерода насыщены только атомами водорода, то ровно половина из последних расположена по одну сторону плоскости цикла, а оставшаяся половина — по другую сторону. Это может быть изображено так называемыми перспективными формулами

Начиная с шестичленного, атомы цикла уже не расположены в одной плоскости, но при условии не слишком большого увеличения числа звеньев деление водородных атомов на «верхние» и «нижние» сохраняется.

Благодаря такому делению заместителей, связанных с углеродными атомами цикла, на две группы возникают возможности для стереоизомерии. Заместители, расположенные по одну сторону от цикла, считаются находящимися в *цис*-положении относительно друг друга. При расположении заместителей по разные стороны от цикла их взаимное расположение обозначается приставкой *транс*-

цис- *транс-*

цис- *транс-*

---

* В действительности атомы четырех- и пятичленных циклов не расположены точно в одной плоскости. Однако при рассмотрении вопросов изомерии этим можно пренебречь.

Если несколько циклов обладают общими углеродными атомами, то и они могут быть связаны (конденсированы) друг с другом согласно схеме *цис-* или *транс-*, например

цис- *транс-*

Рассматривая стереоизомерию циклических систем, нельзя забывать о возможности оптической изомерии, поскольку асимметрическими могут быть также атомы углерода, входящие в состав цикла. В случае циклических систем часто удобнее непосредственно пользоваться критерием наличия или отсутствия молекулярной симметрии. Во всех приведенных примерах *цис*-формы обладают плоскостью симметрии и поэтому соответствуют *мезо*-формам. *Транс*-формы, наоборот, не обладают элементами симметрии и должны быть представлены каждый двумя оптическими антиподами.

5. НЕДОСТАТКИ КЛАССИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ СТРОЕНИЯ

Несмотря на громадное историческое значение и широкое практическое применение вплоть до наших дней, классическая теория строения обладает рядом недостатков, ограничивающих как ее познавательную ценность, так и предсказательную силу. Эти недостатки в основном сводятся к следующему.

Теория носит в своих основах феноменологический характер, поскольку свойства и особенности химических связей только описываются, в то время как их сущность остается нераскрытой. Это обстоятельство требует введения для согласования теории с опытом ряда дополнительных постулатов, без привлечения которых исходное определение химической связи оказалось бы неприменимым при описании более сложных молекул.

Классическая теория строения не содержит конкретных представлений о взаимодействии более удаленных, чем соседние, ковалентно связанных атомов. Если принять гипотезу о полном отсутствии таких взаимодействий, то можно прийти к выводу, что все физико-химические свойства аддитивны — каждый атом вносит свой постоянный вклад *. Такой вывод настолько противоречит реальным фактам даже на качественном уровне их рассмотрения, что практически с самого начала потребовалось дополнить схему, построенную на основе атомных моделей, набором так называемых *функциональных групп*. Под

* Что на самом деле такой аддитивности нет, прекрасно понимал еще А. М. Бутлеров. Поэтому он говорил о существовании взаимного влияния (взаимодействия) между непосредственно не связанными атомами.

последними подразумеваются структурные фрагменты, в большинстве случаев состоящие из нескольких атомов.

Наличие тех или иных определенных свойств обусловлено функциональной группой в целом, а не отдельными атомами, входящими в ее состав. Например, атом кислорода —O— входит в состав многоатомных фрагментов, рассматриваемых в качестве функциональных групп (заключены в пунктирные рамки)

—C—O—H
спиртовый гидроксил

—C—O—C—
эфирная группа

—C—O—O—H
гидроперекисная группа

—C—O—O—C—
перекисная группа

—C—C—O—H
карбоксильная группа

—C—C—O—C—
сложноэфирная группа

—C—C—O—C—C—
ангидридная группа

—C—C—O—O—H
группа гидроперекиси кислоты

—C—C—O—O—C—C—
группа перекиси кислоты

—C—S—O—H и т. д.
сульфогруппа

Каждая из этих функциональных групп является в определенном приближении носителем некоторой совокупности физико-химических свойств, в то время как присутствие атома кислорода значительно труднее увязать с наличием определенных свойств.

Концепция функциональных групп, оказавшая, кстати, сильное влияние на номенклатуру органических соединений, помогает преодолеть наиболее резко выраженные недостатки принципа аддитивности. Однако делается это в рамках той же аддитивности, с той лишь разницей, что носителями аддитивных свойств считаются не отдельные атомы, а функциональные группы. Поэтому указанная концепция позволяет достигнуть только качественного согласия с наблюдаемыми фактами и то не всегда. Дело в том, что проявление обусловленного данной функциональной группой свойства в сильнейшей степени зависит от состава и строения остальной части молекулы. Например, уксусная кислота CH_3COOH примерно в 80 000 раз слабее, чем трихлоруксусная кислота CCl_3COOH, хотя кислотные свойства того и другого соединения обусловлены наличием карбоксильной группы COOH.

Не имея возможности выйти за пределы аддитивной схемы, классическая теория строения все же позволяет чисто эмпирически учитывать практически любые взаимодействия между атомами или связями.

Для этого носителями отдельных аддитивных свойств следует считать не стандартные функциональные группы, а еще более крупные фрагменты, входящие в состав различных молекул.

Отметим также, что даже учет взаимодействия между атомами, непосредственно связанными химической связью, требует отказа от рассмотрения атомных моделей в качестве элементарных «кирпичиков» и замены их моделями отдельных связей: —C—C—, —C—H, —C—O—, —C=O и т. д. Это существенно увеличивает количество исходных элементарных структурных фрагментов, но зато каждый из них может считаться в грубом приближении носителем определенных свойств. Добавление к этой схеме набора функциональных групп обусловлено необходимостью учитывать наиболее существенные из взаимодействий между непосредственно не связанными атомами.

С проблемой таких взаимодействий тесно связана ограниченность концепции о целочисленности связей и вытекающих из нее представлений о связях только целочисленной кратности *. Наиболее ярким примером является проблема строения молекулы бензола. Согласно данным эксперимента, бензол представляет собой цикл из 6 атомов углерода, каждый из которых связан с одним атомом водорода. Кекуле предложил для бензола формулу I с тремя чередующимися двойными связями. При этом невозможно установить, между какими атомами углерода связи двойные, а между какими — одиночные, поскольку формула II равноценна формуле I. Однако при замене в формулах I и II какими-либо заместителями двух соседних атомов водорода должны получиться соответственно два изомера — III и IV

I II III IV

Тем не менее экспериментально было доказано, что предполагаемые изомеры типа III и IV — всегда одно и то же соединение. В рамках концепции о целочисленной валентности это не находит объяснения. В поисках выхода из этого положения Кекуле предложил свою знаменитую гипотезу об осцилляции двойных связей в бензольном цикле. Согласно этой гипотезе каждая из связей в этом цикле постоянно меняет свою кратность, являясь то одиночной, то двойной, т. е. происходит непрерывное превращение структуры I в структуру II, и обратно. То же относится к структурам III и IV, что является причиной их неразличимости.

Другое объяснение было предложено несколько позже Тиле. Он впервые ввел понятие о н е ц е л о ч и с л е н н о с т и х и м и ч е с к и х с в я з е й, хотя к этому приводит и гипотеза Кекуле, если рассматривать связи усредненными во времени. Согласно гипотезе Тиле,

* Эти взаимодействия могут рассматриваться как причины отклонения порядков связей от целочисленных величин.

при образовании двойной связи соответствующие атомы затрачивают свой валентный потенциал не полностью, что предлагалось изобразить следующим образом:

$$-\overset{|}{\underset{\vdots}{C}}-\overset{|}{\underset{\vdots}{C}}-$$

В этой формуле связи, изображенные пунктиром, означают неизрасходованную, или остаточную валентность (так называемая *парциальная валентность*). Если две двойные связи разделены лишь одной простой связью (находятся в сопряженном положении), то остаточные валентности могут насытить друг друга, образуя дополнительную частичную связь, которая в приведенной ниже формуле изображена дугообразной линией

$$-\overset{|}{C}{=}\overset{|}{C}-\overset{|}{C}{=}\overset{|}{C}-$$

Идею Кекуле можно считать конкретизированным эквивалентом представлений Тиле, если взаимное превращение структуры I в структуре II рассматривать как быстро протекающий процесс перераспределения химических связей между атомами в молекуле без нарушения общей последовательности связей (в бензоле и аналогичных молекулах перераспределяются только двойные связи)

$$\mathrm{I} \rightleftarrows \mathrm{II}$$

В трактовке Кекуле, такие перераспределения следует рассматривать как чрезвычайно быстро идущие обратимые химические реакции, поскольку предполагается, что структуры, изображаемые формулами I и II, реально существуют в течение некоторого очень короткого, но конечного периода времени. Следовательно, в действительности существуют только целочисленные связи, а кажущаяся их нецелочисленность является лишь результатом усреднения во времени, так как наши наблюдения относятся к намного более длительным отрезкам времени, чем продолжительность жизни одной определенной структуры. Такой подход связан с абсолютизацией концепции о целочисленности связей, которая, в принципе, считается всегда применимой, а отклонения от нее следовало бы считать только кажущимися.

Гипотеза Тиле связана только с введением понятий парциальных валентностей и дробных связей, а также соответствующих обозначений, без раскрытия сущности рассматриваемых явлений, что объясняется отсутствием в то время обоснованной физической теории химических связей.

Что же касается упомянутых недостатков классической теории строения, то полезно отметить способ их внешнего проявления: необходимость введения, в дополнение к исходным положениям, все новых и новых гипотез, назначением которых является устранение противоречий между выводами из исходных положений и наб-

людаемыми фактами. С точки зрения научной методологии, это верный признак того, что эти основные положения плохо отражают сущность изучаемых явлений. Они либо чисто формальны (примером может служить «теория» флогистона), либо неверны лишь для каких-то предельных частных случаев. Заметим, что последний вариант представляется наиболее благоприятной возможностью, поскольку в таком случае в ходе исторического процесса развития науки старая теория войдет в состав новой, более совершенной теории в качестве частного случая или приближения. В этом отношении общеизвестен пример классической и релятивистской механики. Не лишне отметить, что в современной науке классическая теория строения молекул занимает такое же почетное место, как и классическая физика.

Глава II

ЭЛЕКТРОННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ В ТЕОРИИ СТРОЕНИЯ И ЭЛЕКТРОННЫЕ СТРУКТУРНЫЕ ФОРМУЛЫ

1. КВАНТОВОМЕХАНИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ТЕОРИИ СТРОЕНИЯ МОЛЕКУЛ

В классической теории строения отсутствуют какие-либо физически обоснованные представления о природе химической связи, хотя именно эта проблема представляется для химии наиболее фундаментальной. В то же время она не может быть разрешена исходя только из данных, полученных при изучении строения молекул и химических реакций. Чтобы понять сущность химической связи, необходимо иметь возможность интерпретировать ее как частное проявление каких-то общих свойств более элементарных объектов — атомов или их составных частей.

Установление факта, что все атомы состоят из положительно заряженных ядер и отрицательно заряженных электронов, послужило толчком к появлению первых *электронных представлений* о природе химической связи. Эти представления исходят из двух основных посылок: 1) ковалентная связь образуется путем «обобществления» двумя атомами пары электронов и 2) определенное количество электронов образует особо устойчивую замкнутую валентную оболочку, характерную для инертных газов (дублет для элементов первого периода и октет для остальных периодов). Для ионных связей была сохранена более ранняя электростатическая теория и лишь введен дополнительно учет степени заполненности электронных оболочек ионов.

Создание подлинно фундаментальной теории строения атомов оказалось возможным лишь после того, как было установлено, что элементарные частицы, в том числе и электроны, подчиняются законам не классической, а квантовой (волновой) механики. Решение волнового уравнения для системы, состоящей из протона и электрона, позволило получить точную количественную теорию атома водорода, находящуюся в полном соответствии с экспериментальными данными.

Следует, однако, сразу отметить, что расчет атома водорода — единственный пример задачи из области квантовомеханической теории атомов и молекул, для которой может быть получено точное решение волнового уравнения.

Во всех остальных случаях, включая и такие простейшие системы, как атом гелия или молекула водорода, возможно только то или иное приближенное решение. При этом математическая форма записи результата, получаемого для одной и той же молекулы, зависит от метода, использованного для получения этого приближенного решения. Вследствие этого присвоение конкретного смысла отдельным членам в математической записи разных приближенных решений неизбежно вносит определенный произвол в итоговую физическую модель. Это тем более существенно, что для органической химии чаще всего представляет главный интерес не сам численный результат, а именно те модельные представления, которые могут быть получены, исходя из формы записи решения квантовохимической задачи. Поскольку такие модельные представления будут далее широко использоваться, то с самого начала полезно иметь в виду их приближенный характер.

Рассмотрим основные модельные представления, так или иначе основанные на интерпретации соответствующих квантовомеханических расчетов.

МОДЕЛЬ ЭЛЕКТРОНА В МОЛЕКУЛЕ

Исходя из соотношения неопределенности, точное определение электронной энергии молекулы не совместимо с одновременным уточнением пространственных координат электронов, входящих в состав этой молекулы. При точно известной энергии координаты электронов остаются полностью неопределенными.

Для химии главный интерес представляют электронные энергии атомов и молекул. Поэтому неизбежно приходится мириться с полной неопределенностью координат (положения) любого из электронов, входящих в состав рассматриваемого атома или молекулы. Автоматически исключается также вопрос об изменении во времени состояния любого из электронов.

Поэтому электронные модели, используемые в теории строения молекул, не содержат понятия об электроне в его корпускулярном аспекте как о материальной точке с отрицательным зарядом. Они также не содержат никаких представлений, основанных на изменении во времени состояния электронов данной системы с постоянной энергией.

В конкретном приложении сказанное означает, например, что кекулевская трактовка структуры бензола, понятая в буквальном смысле, не совместима с квантовомеханическими электронными моделями, созданными для описания конкретных молекулярных структур с определенными энергиями. Перераспределение химических связей во времени связано с изменением состояния соответствующих электронов, о котором ничего нельзя сказать, если энергия постоянна и определенна.

Энергия атома или молекулы может быть найдена в результате решения волнового уравнения, которое в операторной форме записывается следующим образом:

$$\boldsymbol{H}\psi = E\psi,$$

где $\boldsymbol{H}$ — квантовомеханический оператор энергии для данной системы, E — полная энергия этой системы и ψ — волновая функция, представляющая собой определенную зависимость от координат электронов. Для упрощения расчетов координаты атомных ядер задаются заранее и рассматриваются неизменными во времени.

Волновое уравнение для любой данной системы удовлетворяется неким набором функций ψ, каждой из которых соответствует определенное значение энергии E. Для атомов и молекул разумные решения волнового уравнения возможны только при определенных дискретных значениях $E \leqslant 0$, именуемых *энергетическими уровнями* *. Полный набор энергетических уровней называется *энергетическим спектром системы*. Уровни можно обозначить индексами в порядке возрастания их значений: E_0, E_1, E_2 и т. д., E_0 называется *энергией основного* (невозбужденного) *состояния* атома или молекулы, E_1, E_2 и т. д.— энергиями первого, второго и т. д. возбужденных состояний.

В соответствии с соотношением неопределенности для получения точно определенных значений E необходимо, чтобы $\boldsymbol{H}$ и ψ не зависели от времени. Такие состояния с неизменной энергией называются *стационарными состояниями*. Выше была приведена запись волнового уравнения для стационарного состояния. Решение этого уравнения именуется *стационарной волновой функцией* ψ. Она представляет собой зависимость от пространственных координат всех электронов и в то же время не зависит от времени. Поэтому ψ не содержит информации о пространственных координатах электронов в какой-то данный момент времени. Физическая интерпретация ψ может быть только вероятностной: квадрат волновой функции ** при каком-то наборе конкретных значений координат электронов равен вероятности нахождения электрона в данной точке (элементарном объеме) пространства в любой произвольно выбранный момент времени. Функция ψ дает пространственное распределение вероятности местонахождения электрона, а следовательно, и его заряда. Поэтому совокупности электронов в молекуле отвечает не модель отрицательных точечных зарядов, а представление об «облаке» отрицательного заряда, неким образом распределенном в пространстве. В одних местах плотность этого облака (заряд в элементарном объеме) больше, в других — меньше в соответствии со значением ψ в данной точке ***.

---

* $E \leqslant 0$ соответствует выигрышу энергии, по сравнению с покоящимися электронами и ядрами, удаленными в бесконечность. Для $E \geqslant 0$ возможен непрерывный энергетический спектр. Физически это соответствует диссоциации атомов и молекул на ионы и электроны.

** Точнее говоря — квадрат модуля $|\psi|^2$, поскольку ψ может быть комплексной величиной.

*** Следует помнить, что электронное облако — модель поведения электрона в атомах и молекулах, а не модель его в качестве изолированной элементарной частицы.

Если в системе содержится только один электрон, либо проблема решается в одноэлектронном приближении (см. ниже), мы приходим к модели электрона в виде облака отрицательного заряда. Проведя замкнутую поверхность через точки с одинаковой плотностью заряда так, чтобы бóльшая доля заряда электрона оказалась внутри ограниченного этой поверхностью участка пространства, мы получим модельное представление о форме электронного облака.

Из сказанного следует, что во всех случаях, когда нас интересуют стационарные состояния атомов или молекул (а при решении подавляющего большинства химических проблем это так), наиболее целесообразной моделью электрона является облако отрицательного заряда определенной формы — так называемое *электронное облако*. Участок пространства, занимаемый электронным облаком, называется *орбиталью*. Если мысленно удалить с этого участка электрон, то получается модельное представление о *вакантной орбитали*. Следовательно, электронное облако можно рассматривать как *заполненную орбиталь*. Каждая орбиталь представляет собой одновременно *энергетический уровень* в энергетическом спектре атома или молекулы. Поэтому изменение энергии электрона в атоме или молекуле целесообразно рассматривать как переход с одной орбитали на другую.

Важным свойством совокупности решений волнового уравнения является их *ортогональность*. Последнее выражается в том, что электронные облака, соответствующие различным ψ, являющимся независимыми решениями одного и того же волнового уравнения, не перекрываются (см. стр. 33). Появление квантовых чисел и их возможные численные значения тесно связаны с требованием ортогональности. Полезно подчеркнуть, что общее количество решений соответствует общему количеству взаимно ортогональных волновых функций.

Модели электронного облака, или вакантной и заполненной орбиталей, пригодны для решения только стационарных задач. Поэтому их можно назвать «химическими» моделями, так как при решении химических проблем, даже таких, как течение химических реакций, удобнее всего исходить из стационарных моделей. Это объясняется тем, что намного более легкие электроны всегда успевают следовать любому перемещению массивных ядер, поэтому любую задачу с подвижными ядрами (колебательные движения в молекуле, относительные перемещения в ходе реакции) можно свести к решению ряда стационарных задач с закрепленными в различных положениях ядрами.

ОДНОЭЛЕКТРОННЫЕ ПРИБЛИЖЕНИЯ И АТОМНЫЕ ОРБИТАЛИ

Помимо того что решение многоэлектронной проблемы сопряжено с чрезвычайно большими математическими трудностями, приближенная запись волновых функций для многоэлектронных систем не приводит к каким-либо удобным для использования в химии моделям *. По-

* Часто такие решения могут быть представлены не в виде аналитических функций, а только в виде таблиц.

этому, с точки зрения построения «химических» моделей, наибольшее значение имеют квантовомеханические расчеты в одно- и двухэлектронном приближениях.

Как было сказано выше, квантовомеханическая задача об атоме водорода имеет точное решение. То же самое относится к так называемым водородоподобным атомам, в которых заряд (или эффективный заряд) ядра принимается большим, чем единица. В результате решения такой задачи получается набор волновых функций (орбиталей), каждой из которых отвечает определенное значение энергии системы. Эти волновые функции отличаются друг от друга значениями трех постоянных, входящих в них, причем физический смысл имеют только определенные сочетания целочисленных значений этих постоянных, именуемых *квантовыми числами* и обозначаемых через n, l и m (главное, орбитальное и магнитное квантовые числа). Для квантовых чисел допустимы только следующие значения:

$$n=1,\ 2,\ 3\ldots$$
$$l=0,\ 1,\ 2,\ \ldots,\ (n-1)$$
$$m=0,\ \pm 1, \pm 2,\ \ldots,\ \pm l$$

Каждому из дозволенных сочетаний квантовых чисел соответствует определенная орбиталь или электронное облако, если эта орбиталь заполнена

В зависимости от значения *главного квантового числа n* все орбитали разбиваются на группы, именуемые слоями (электронными слоями): $n=1$ соответствует первый слой, $n=2$ — второй и т. д. Изменениям значения n (переходу из одного слоя в другой) соответствуют существенные изменения в энергетических уровнях.

Орбитальное квантовое число l определяет геометрическую конфигурацию (разновидность) орбитали или электронного облака. Изменение l при постоянном n сопряжено с меньшими изменениями энергетических уровней, чем изменение n.

Магнитное квантовое число m определяет пространственную ориентацию соответствующей орбитали. Число возможных значений m при данном l показывает, сколько существует орбиталей данной разновидности. Изменение m при неизменных n и l не сопряжено с изменением энергетического уровня, т. е. все орбитали одной и той же разновидности в одном и том же слое характеризуются одним и тем же энергетическим уровнем *.

В зависимости от значения l существуют следующие разновидности орбиталей:

а) *s*-орбитали ($l=0$) обладают центральной симметрией и имеют форму шара;

б) *p*-орбитали ($l=1$) обладают главной осью симметрии и представляют собой тело вращения «восьмерки» вокруг продольной оси;

в) *d*-орбитали ($l=2$) могут быть представлены четырьмя объемными «лепестками».

---

* Это верно в том случае, если отсутствует внешнее магнитное поле. С точки зрения построения «химических» моделей последнее не существенно.

Пространственные модели *s*-, *p*- и *d*-орбиталей приведены на рис. 4. *f*-Орбитали ($l=3$) менее существенны с точки зрения построения моделей, применяемых в органической химии, и здесь рассматриваться не будут.

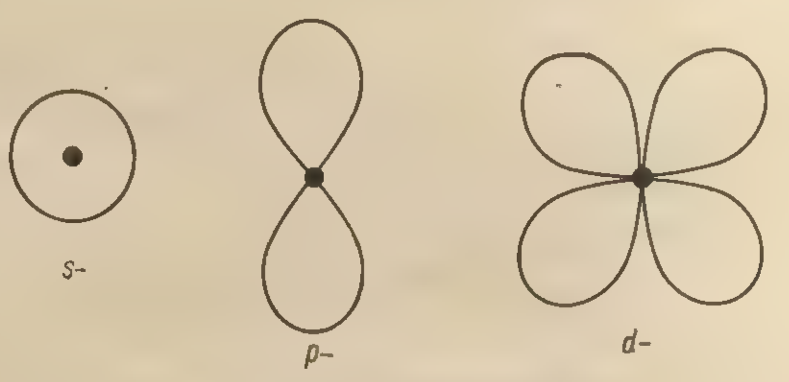


Рис. 4. Разрезы моделей *s*-, *p*- и *d*-орбиталей. Черная точка обозначает атомное ядро

МОДЕЛИ АТОМОВ ПЕРВЫХ ТРЕХ ПЕРИОДОВ

Состояние электронов в атоме характеризуется четырьмя квантовыми числами. К трем перечисленным следует добавить еще *спиновое квантовое число* m_s, имеющее два возможных значения — $+1/2$ и $-1/2$ — и соответствующее двум возможным направлениям ориентации собственного вращательного (магнитного) момента электрона.

Для построения моделей многоэлектронных атомов набор всевозможных (исходя из допустимых сочетаний значений квантовых чисел) атомных одноэлектронных орбиталей располагается в ряд в порядке возрастающих значений соответствующих им энергетических уровней. Затем в этом же порядке на эти орбитали помещают характерное для данного атома количество электронов. Чтобы учесть взаимодействие электронов, уменьшают эффективный заряд ядра в выражении для соответствующей одноэлектронной орбитали водородоподобного атома, вычитая из заряда так называемую константу экранирования, зависящую от количества электронов, размещенных до добавления данного электрона.

При размещении электронов на орбитали следует учитывать *принцип Паули*, гласящий, что в данной системе не может быть двух электронов с тождественными наборами всех квантовых чисел. В рассматриваемом случае это означает, что на каждой атомной орбитали можно разместить не более двух электронов, причем они должны отличаться знаками спиновых квантовых чисел. В таких случаях принято говорить об антипараллельности электронных спинов.

Второе правило — *правило Гунда*,— которое следует учитывать при заполнении орбиталей, относится к размещению электронов на орбиталях одной и той же разновидности (с одним и тем же значением l) одного и того же электронного слоя. Согласно этому правилу, на такие орбитали сначала размещают по одному электрону, причем спи-

новые квантовые числа этих электронов должны совпадать по знаку (параллельные спины). Только после этого на каждую орбиталь добавляется по второму электрону.

Внешний электронный слой нейтрального атома называется *валентным*, а соответствующие орбитали и электроны — *валентными орбиталями и электронами*.

Любая атомная орбиталь, в том числе и валентная, может быть только в трех состояниях: вакантная орбиталь (□), орбиталь, занятая одним электроном с некомпенсированным спином (↑), и орбиталь, занятая двумя электронами с компенсированными спинами,— так называемой *неподеленной электронной парой* (⇅).

Важное значение имеет пространственное расположение атомных орбиталей. *s*-Орбиталь первого слоя (1*s*-орбиталь) представляет собой шар, охваченный также шарообразной 2*s*-орбиталью второго слоя. Вокруг шара 2*s*-орбитали расположены симметрично три 2*p*-орбитали в виде «гантелей», ориентированные вдоль трех координатных осей (рис. 5) и обозначаемые соответственно как $2p_x$-, $2p_y$- и $2p_z$-орбитали. 3*s*-Орбиталь также обладает шаровой симметрией, как и 2*s*- и 1*s*-орбитали. Взаимное расположение $3p_x$-, $3p_y$- и $3p_z$-орбиталей аналогично расположению 2*p*-орбиталей.

Рис. 5. Схема пространственного расположения 2*s*- и 2*p*-орбиталей. Видна пространственная недоступность 2*s*-орбитали негибридизованного атома углерода для перекрытия с 1*s*-орбиталью атома водорода

«Лепестки» 3*d*-орбиталей размещаются в промежутках между «гантелями» 3*p*-орбиталей. Поскольку расположение 3*d*-орбиталей менее существенно с точки зрения построения атомных моделей для элементарной органической химии и в то же время сложно для изображения, то подробнее оно здесь рассматриваться не будет.

Взаимное пространственное расположение атомных орбиталей должно удовлетворять условию ортогональности. Однако из этого не следует полная невозможность частичного пространственного совмещения различных ортогональных орбиталей. Дело в том, что волновые функции, соответствующие орбиталям, могут иметь в различных областях знаки + и —. Поверхности, разделяющие пространственные области, в которых значения данной волновой функции обладают противоположными знаками, именуются *узловыми*. На узловой поверхности значение соответствующей волновой функции равно нулю, а при переходе с одной стороны узловой поверхности на другую ее знак обращается. 1*s*-Орбиталь не обладает узловой поверхностью и знак 1*s*-функции всюду положителен. Для 2*s*-орбитали узловая поверхность имеет шаровую симметрию. Поэтому возможно пространственное совмещение 1*s*- и 2*s*-орбиталей при условии, что абсолютные значения интегралов $(+)\int 1s2s d\tau$ и $(-)\int 1s2s d\tau$ равны. Через (+) обозначен участок пространства, в котором функция 2*s* положительна, через (—) — участок пространства, в котором 2*s* обладает отрицательным знаком. Поэтому указанные интегралы характеризуются противоположными

знаками и их сумма, эквивалентная интегралу $\int 1s2sd\tau$, взятому по всему пространству, равна нулю, т. е. выполняется условие ортогональности.

$2p$-Орбитали обладают узловыми поверхностями, проходящими через ядро и служащими одновременно плоскостями симметрии, перпендикулярными главной оси симметрии. Поэтому обе пространственно изолированные «половинки» $2p$-орбитали характеризуются противоположными знаками.

Знаки волновых функций влияют на численные значения интегралов перекрытия. Если при наличии чисто пространственного перекрытия АО разных атомов происходит взаимная компенсация интегралов перекрытия по разные стороны узловой поверхности одной из перекрытых орбиталей, то суммарная величина интеграла перекрытия равна нулю.

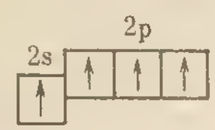
Упрощенные модели, используемые в этой книге, не учитывают в явной форме следствий, вызванных обращением знака волновых функций при переходе через узловые поверхности. Эти модели апеллируют прямо к элементарным «макроскопическим» пространственно-геометрическим представлениям читателя, чем достигается их бо́льшая наглядность. Но при этом не следует забывать об ограниченности этих моделей, поскольку специфика квантовомеханических принципов исключает последовательное приложение к явлениям микромира макроскопических пространственновременных отношений, отраженных в классической механике.

С точки зрения элементарной органической химии важны валентные орбитали и электроны элементов первых трех периодов. Поэтому в атомных моделях достаточно ограничиться **валентными оболочками** и в качестве моделей принимать пространственную конфигурацию валентных орбиталей с размещенными на них, согласно приведенным выше правилам, электронами. В сочетании с такими моделями полезно применять энергетические схемы размещения валентных электронов на орбиталях.

Рассмотрим примеры энергетических схем размещения валентных электронов для элементов, чаще всего встречающихся в органических соединениях.

На этих схемах приведены энергетически наиболее выгодные способы размещения электронов, соответствующие основным энергетическим состояниям атомов. Перемещая электроны с «нижних» на более «высоко» расположенные орбитали, можно получить энергетические схемы для атомов в возбужденных состояниях. Для углерода, например, один из $2s$-электронов может быть переведен на вакантную

2p-орбиталь. Таким образом, на всех валентных орбиталях размещается по одному электрону.



Заметим, что за исключением водорода, углерод — единственный элемент из всей периодической системы, для которого возможно такое распределение валентных электронов. Это является следствием равенства числа валентных орбиталей числу валентных электронов. В результате появления в третьей оболочке *d*-орбиталей, а в следующих оболочках — *f*-, *l*-орбиталей и т. д., такое положение уже не повторяется, хотя все элементы одной и той же подгруппы характеризуются аналогичным (с точки зрения разновидности соответствующих орбиталей) размещением одинакового числа валентных электронов. Поэтому мы вправе рассматривать валентную оболочку атома углерода как уникальную *.

ПРИНЦИП СУПЕРПОЗИЦИИ. ГИБРИДИЗАЦИЯ ОРБИТАЛЕЙ И ПРОБЛЕМА МОДЕЛИРОВАНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ВАЛЕНТНЫХ СОСТОЯНИЙ ЭЛЕМЕНТОВ

Любая волновая функция (решение волнового уравнения), описывающая определенное состояние системы (атома, молекулы), может быть представлена как линейная комбинация из набора волновых функций, также описывающих возможные состояния этой же системы, т. е. волновую функцию ψ можно представить в виде

$$\psi = \sum_i a_i \varphi_i,$$

где φ_i (при $i=1, 2, \ldots$) — набор волновых функций, соответствующий различным возможным квантовым состояниям этой системы; a_i— постоянная, подбираемая исходя из требований нормировки и ортогональности. В квантовой механике это называется *принципом суперпозиции* и является одним из фундаментальных ее положений.

С точки зрения моделирования атомов и молекул важны два конкретных аспекта приложения принципа суперпозиций.

1. Если имеется комплект из n решений волнового уравнения (например, n атомных орбиталей), то система из n линейных комбинаций этих решений представляет собой новый возможный комплект решений (альтернативный комплект атомных орбиталей), если при этом соблюдается требование ортогональности.

---

* Поскольку у атома водорода имеется всего одна валентная орбиталь, этот элемент не может претендовать на роль «второго углерода». Однако указанное сходство этих элементов играет существенную роль, обусловливая их идеальное сочетание в насыщенных углеводородах.

2. Искомая волновая функция для какого-либо состояния атома или молекулы может быть представлена в виде линейной комбинации из волновых функций для других (например, возбужденных) состояний этого же атома или молекулы, «участвующих» в описываемом состоянии каждая со своим относительным «весом» (удельная значимость, равная квадрату коэффициента перед соответствующим членом в линейной комбинации).

Отсюда следует модельное представление о том, что любая структура, описываемая волновой функцией, может быть представлена совокупностью структур, соответствующих другим возможным состояниям рассматриваемой системы из ядер и электронов, причем каждому состоянию может быть приписан определенный относительный вес. Это модельное представление может быть использовано для нахождения искомой волновой функции, с применением более или менее точных составных структур (волновых функций), что приводит к более или менее точному описанию искомого состояния (структуры).

Из первого аспекта следует понятие о *гибридизации атомных орбиталей*. Под этим понимается замена некоторого количества валентных атомных орбиталей таким же числом новых, соответствующих системе суперпозиций (ортогональных линейных комбинаций) из волновых функций для исходных орбиталей. Эти так называемые *гибридные орбитали* могут быть составлены с привлечением *s*- и различного числа *p*- и *d*-орбиталей. Для органической химии важны в первую очередь три варианта гибридизации с участием *s*- и *p*-орбиталей. Каждому из этих вариантов соответствует определенное *валентное состояние* атома.

Гибридизация sp (третье валентное состояние) заключается в замене *s*- и одной из *p*-орбиталей двумя идентичными гибридными орбиталями, именуемыми *σ-орбиталями*. Они образуют вместе с двумя незатронутыми *p*-орбиталями характерную для данного валентного состояния систему орбиталей.

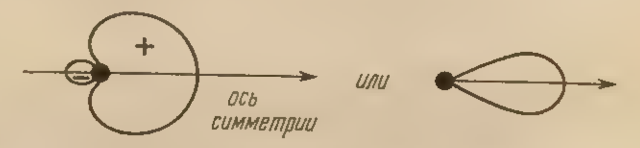


Рис. 6. Разрез гибридной σ-орбитали в плоскости, проходящей через ось симметрии

По форме σ-орбитали отличаются как от *s*-, так и от *p*-орбиталей. Каждая из них обладает осью симметрии и вытянута вдоль последней в какую-то одну сторону от ядра, т. е. обладает п р о с т р а н с т в е н н о й н а п р а в л е н н о с т ь ю (рис. 6). При этом оси симметрии обеих σ-орбиталей в случае *sp*-гибридизации совпадают, а угол между их направлениями равен 180°. Пространственное расположение двух σ- и двух *p*-орбиталей изображено на рис. 7.

Из соображений, связанных с использованием моделей различных валентных состояний при создании моделей ковалентных связей и молекул, важное значение имеет угол между направлениями σ-связей.

Исходя из этого, *sp*-гибридизация называется также *линейной* или *диагональной*.

Поскольку гибридные орбитали образованы в данном случае за счет одной *s*- и одной *p*-орбитали, то принято говорить, что их *s*-характер равен 0,5.

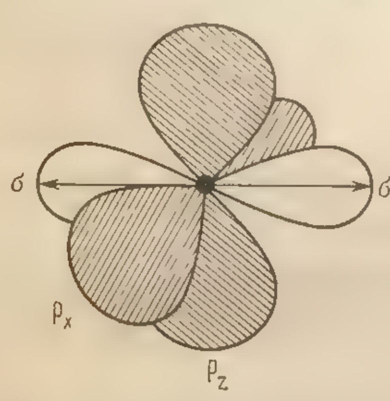


Рис. 7. Схема пространственного расположения валентных орбиталей при *sp*-гибридизации (третье валентное состояние)

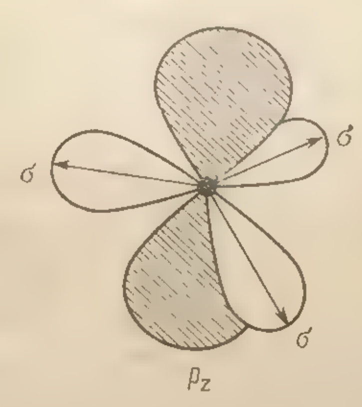


Рис. 8. Схема пространственного расположения валентных орбиталей при sp^2-гибридизации (второе валентное состояние)

Гибридизация sp^2 (второе валентное состояние) осуществляется путем замены *s*-орбитали и двух *p*-орбиталей тремя гибридными σ-орбиталями. Оси их симметрии расположены в одной плоскости и направлены от центра правильного треугольника к его вершинам, образуя между собой углы в 120°. Ось симметрии не затронутой гибридизацией *p*-орбитали направлена перпендикулярно к плоскости σ-орбиталей (рис. 8).

sp^2-Гибридизация называется *тригональной*. *s*-Характер гибридных орбиталей равен 1/3.

Гибридизация sp^3 (первое валентное состояние) заключается в замене *s*-орбитали и всех трех *p*-орбиталей четырьмя гибридными σ-орбиталями, направленными от центра правильного тетраэдра к его вершинам и образующими между своими осями симметрии углы в 109°24′ (тетраэдрические углы), как это изображено на рис. 9. Эта гибридизация называется также *тетраэдрической* и ей соответствует *s*-характер гибридных орбиталей, равный 0,25.

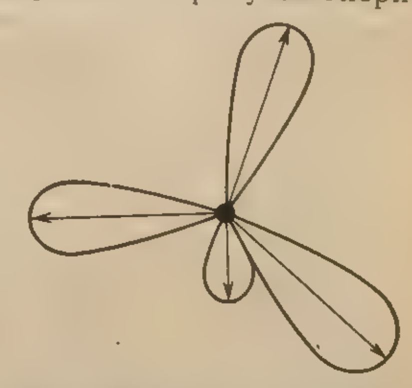


Рис. 9. Схема пространственного расположения валентных орбиталей при sp^3-гибридизации (первое валентное состояние)

Все перечисленные состояния гибридизации характеризуются значительно более высокими энергетическими уровнями валентных электронов, чем исходное, нулевое валентное состояние, отвечающее негибридизованным *s*- и *p*-орбиталям. Более того, им не соответствуют

никакие физически наблюдаемые (спектроскопические) состояния изолированных атомов и они «сконструированы» с единственной целью — получить модели атомов, пригодные для создания моделей ковалентных связей и молекул.

Указанными тремя предельными схемами не исчерпываются все возможные варианты гибридизации s- и p-орбиталей. Принято считать, что могут реализоваться самые различные промежуточные варианты, с промежуточными значениями как угла между направлениями σ-орбиталей, так и их s-характера.

ТЕОРИЯ КОВАЛЕНТНОЙ СВЯЗИ. МОДЕЛЬ ВАЛЕНТНЫХ СВЯЗЕЙ ИЛИ ЛОКАЛИЗОВАННЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ ПАР

Первый квантовомеханический расчет энергии ковалентной связи в молекуле водорода основывался на схеме постепенного приближения двух атомов водорода (двух 1 s-орбиталей) и вычисления энергии системы как функции межъядерного расстояния. Квантовомеханические детали этого расчета не могут быть здесь рассмотрены и будут описаны только соответствующие модельные представления. Последние достаточно просты и сводятся к следующим положениям.

1. Для образования ковалентной связи между двумя атомами их валентные орбитали должны частично пространственно перекрываться.

2. Связь образуется, если на две такие перекрытые орбитали поместить два электрона с антипараллельными спинами. Если же спины параллельны, возникают силы отталкивания и связь не образуется.

3. Связь возникает вследствие специфического взаимодействия электронов и ядер, обусловленного квантовыми законами и не имеющего аналога в терминах классической физики. При выполнении расчетов в пределах данного приближения это проявляется в том, что бóльшая часть вычисляемой энергии связи определяется так называемым обменным интегралом. Последний появляется вследствие построения приближенной волновой функции, исходя из принципа неразличимости обоих электронов, образующих связь *.

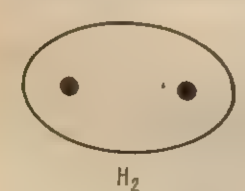


Рис. 10. Разрез объединенного электронного облака молекулы H_2

Исходя из сказанного, ковалентная связь в атоме водорода может быть представлена моделью двух перекрытых 1s-орбиталей, образующих как бы общую для двух атомов орбиталь, на которой помещается электронная пара с компенсированными антипараллельными спинами (рис. 10). Принцип этой модели переносится на все остальные ковалентные связи, каждая из которых рассматривается как результат помещения электронной пары на

* Если обозначить волновые функции двух изолированных атомов водорода через $\psi_a(1)$ и $\psi_b(2)$, то, согласно общему принципу квантовой механики, волновая функция для системы из двух изолированных атомов водорода дается произведением $\psi_a(1)\cdot\psi_b(2)$. Для приближенной волновой функции молекулы водорода принимается форма линейной комбинации $\psi_a(1)\cdot\psi_b(2)+\psi_a(2)\psi_b(1)$. Индексы a и b относятся к

перекрытые валентные орбитали соответствующих атомов. Что касается роли электронной пары в образовании связи, то эта модель совпадает с общеизвестной льюисовской моделью.

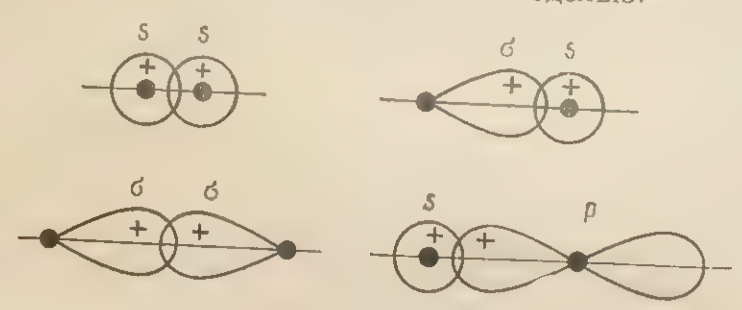


Рис. 11. Схемы перекрытия атомных валентных орбиталей при образовании σ-связей

Представление о перекрытии валентных орбиталей оказалось чрезвычайно удобным для создания наглядных пространственных моделей ковалентных связей. Эти модели получаются, если применить к атомным орбиталям, в том числе и к гибридным, *принцип максимального попарного перекрытия*.

При перекрытии двух *s*-орбиталей, одной *s*- и одной σ-орбитали, двух σ-орбиталей, одной *s*- и одной *p*-орбитали получаются модели соответствующих σ-связей (рис. 11). Они характеризуются наличием одной главной оси симметрии, проходящей через ядра обоих связанных атомов. Поэтому степень перекрытия орбиталей и связанная с этим прочность связи не изменяются при вращении одного из атомов вокруг указанной оси симметрии.

Максимальное перекрытие *p*-орбиталей достигается при параллельном взаимном перекрытии соответствующих «восьмерок» вращения (рис. 12). Такое перекрытие приводит к модели π-связи.

Рис. 12. Схема перекрытия *p*-орбиталей двух sp^2-атомов с образованием π-связи. σ-Связь между этими же атомами обозначена линией, соединяющей атомные ядра

По пространственным соображениям π-связь возможна только между атомами во втором и третьем валентных состояниях (гибридизация sp^2 и sp) и только при условии, что между соответствующими атомами одновременно существует σ-связь. Следовательно, π-связи могут только д у б л и р о в а т ь σ-связи. При этом между атомами во втором валентном состоянии может существовать одна, а между атомами в третьем валентном состоянии — две π-связи (см. рис. 13).

ядрам, через 1 и 2 обозначены электроны. Эта линейная комбинация иногда интерпретируется как отражение равновероятности «состояний»: электроны 1 и 2 у ядер *a* и *b* и электроны 2 и 1 у ядер *a* и *b* соответственно, поскольку электроны неразличимы. Исходя из соотношения неопределенности и стационарности решаемой задачи, такому «обмену» электронов 1 и 2 местами у ядер нельзя приписать никакого непосредственного физического смысла.

Вследствие способности к образованию π-связей p-орбитали атомов во втором или третьем валентных состояниях именуются также π-орбиталями.

Геометрия π-связи характеризуется наличием *плоскости симметрии*, в которой расположены главные оси симметрии обеих перекрытых p-орбиталей. Для двух дублирующих друг друга π-связей между атомами в третьем валентном состоянии плоскости симметрии взаимно перпендикулярны (см. рис. 13).

Легко видеть, что вращение одного из атомов вокруг оси симметрии σ-связи приводит, при наличии дублирующих π-связей, к постепенному уменьшению перекрытия p-орбиталей до полного исчезновения при повороте на 90°, что соответствует разрыву соответствующей π-связи.

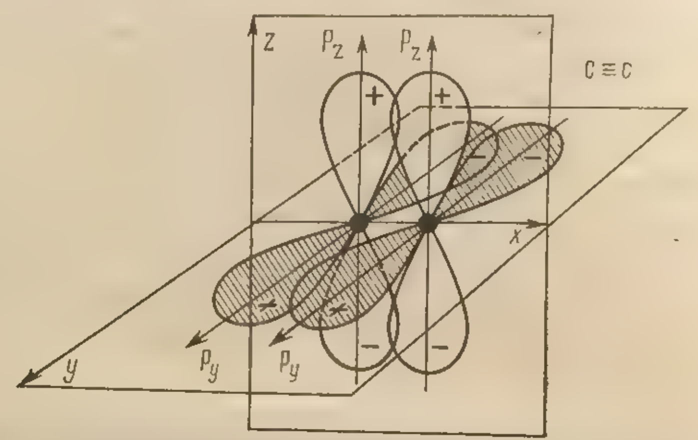


Рис. 13. Схема перекрытия p-орбиталей двух p-атомов с образованием двух π-связей, расположенных во взаимно перпендикулярных плоскостях

Нетрудно заметить, что описанные модели различных типов ковалентных связей могут рассматриваться как квантовомеханическое обоснование, или же перевод на язык квантовой механики классических моделей, отражающих концепцию о целочисленности связей. Отсюда следует, что они должны обладать как всеми достоинствами, так и недостатками классических моделей. На рассматриваемом выше уровне квантовые модели добавляют удивительно мало нового, если исключить вопрос о причине образования ковалентной связи.

МОДЕЛЬ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ

Только что рассмотренная модель валентных связей характеризуется принципиально различным подходом к описанию атомов и молекул. Для атомов рассчитывают орбитали, каждая из которых соответствует определенной энергетической «полочке» и способна «вместить» до двух электронов, молекулы же составляют из атомов, сохраняя их орбитали неизменными и вводя дополнительно лишь принцип перекрытия. Таким образом, получается, что в молекулах два электрона (электронная пара) помещаются не на одну, а на две перекрытые атомные орбитали, участвующие в образовании связи. До образования свя-

зи на эти же орбитали можно было бы поместить до четырех электронов *.

Существует другой квантовомеханический подход к описанию молекул: электрон помещается в многоцентровое поле положительного заряда всех ядер данной молекулы и рассматриваются различные квантовые энергетические уровни для такой системы, которые, по аналогии с атомными орбиталями, называют *молекулярными орбиталями*. Каждая из молекулярных орбиталей способна принять до двух электронов (условие антипараллельности спинов сохраняет свою силу).

Этот подход, именуемый *методом молекулярных орбиталей* (МО), в принципе вообще не приводит к представлению о химических связях, локализованных между определенными атомами. Для каждой молекулы имеется лишь характерный для нее набор орбиталей, на которые следует поместить нужное количество электронов, следя за тем, чтобы более «низкие» орбитали заполнялись раньше, чем более «высокие».

В конкретных приложениях чаще всего используется приближение, согласно которому молекулярные орбитали (соответствующие волновые функции) рассматриваются в качестве *линейных комбинаций атомных орбиталей* (метод МО — ЛКАО). В «образовании» одной молекулярной орбитали может участвовать различное количество атомных орбиталей. Существуют понятия об одноцентровых, двухцентровых и т. д. молекулярных орбиталях.

Молекулярные орбитали подразделяются на связывающие, несвязывающие и разрыхляющие. Помещение электронов (одного или двух) на связывающую МО приводит к энергетической стабилизации системы, на несвязывающую — к неизменности энергетического уровня, а на разрыхляющую — к энергетической дестабилизации системы, если за нулевой уровень принять совокупность соответствующих изолированных АО.

Одноцентровая МО называется *несвязывающей*. В методе валентных связей ей соответствует неперекрытая валентная АО.

Двухцентровая МО соответствует двум перекрытым АО в методе валентных связей. Однако имеется и существенная разница: из двух атомных валентных орбиталей образуются две новые МО с различными уровнями энергии — одна из них расположена ниже уровня для изолированных атомов и другая — выше. Первая МО называется *связывающей*, вторая — *антисвязывающей* или *разрыхляющей*. Подводя к связывающей МО новую валентную АО (или МО), получают опять две новые МО и т. д. Из этого следует, что модель МО не отражает свойства насыщаемости химических связей, автоматически вытекаю-

* Это противоречие характерно для описанных упрощенных моделей, а не для самой квантовой механики. В рамках метода локализованных пар сближение двух атомов приводит к образованию двух новых квантовых состояний (энергетических уровней) вместо двух исчезнувших, характерных для изолированных атомов (две атомные орбитали). Одно из новых квантовых состояний соответствует электронной паре с компенсированными спинами на перекрытых валентных орбиталях — *синглетное состояние*, другое — состоянию, когда на этих орбиталях расположено по электрону, при условии параллельности спинов — *триплетное состояние*. В последнем случае энергия системы выше, чем у двух изолированных атомов, и химическая связь не возникает.

щего из требования попарного перекрытия АО в модели локализованных пар. Это обстоятельство является решающим и не позволяет взять метод МО за основу при конструировании наиболее подходящих, с точки зрения химии, моделей молекул.

Важным преимуществом метода МО — ЛКАО является представление о связывающих МО, «составленных» из более чем двух АО. Из этого следует, что энергетическая стабилизация молекулы или, другими словами, химическая связь может быть обусловлена взаимодействием более чем двух атомов, что соответствует понятию о делокализации связи, к которому мы вернемся ниже.

В классической концепции о целочисленной валентности мы находим формальное соответствие только двухцентровым МО. Многоцентровые МО же несовместимы с классической моделью ковалентных связей.

2. ОГРАНИЧЕННОСТЬ КОНЦЕПЦИИ О ЦЕЛОЧИСЛЕННОСТИ СВЯЗЕЙ

Выше уже отмечалось, что модели химических связей как попарно перекрытых атомных орбиталей (электронных облаков) эквивалентны классическим представлениям о целочисленных ковалентных связях. Одиночной связи соответствует σ-связь между двумя атомами, двойной связи — σ-связь, дублируемая одной π-связью, и тройной связи — σ-связь, дублируемая двумя π-связями, расположенными в перпендикулярных плоскостях. Следовательно, эти модели окажутся недостаточными при описании молекул, характеризующихся существенными отклонениями от целочисленности ковалентных связей (когда одна электронная пара соответствует одной связи между двумя атомами). В частности, возникают уже упомянутые трудности с изображением строения молекулы бензола. Целесообразно рассмотреть эти трудности и возможные пути их преодоления на более простых модельных примерах. Для этой цели очень удобны аллильные системы, состоящие из трех атомов углерода во втором валентном состоянии, связанных в открытую цепь двумя σ-связями (рис. 14). Разные модельные варианты можно получить, помещая на π-орбитали (их всего три) этой системы различное количество электронов — от двух до четырех.

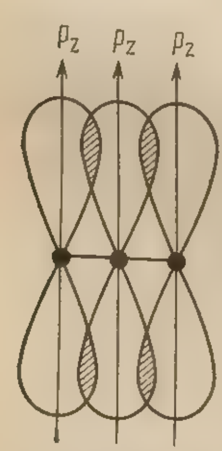


Рис. 14. Схема перекрытия трех *p*-орбиталей аллильной системы

Прежде чем рассмотреть конкретные варианты, отметим важную особенность модели аллильной системы: концевые *p*-орбитали расположены симметрично по отношению к средней, что приводит к их неразличимости. Поэтому естественно ожидать и симметричного распределения электронного заряда, по меньшей мере для состояния с наиболее низкой энергией (основного состояния), представляющего для химии главный интерес.

Поместим теперь на рассматриваемые орбитали два электрона с противоположными спинами (электронную пару). В рамках метода валентных связей, эта пара должна находиться на двух соседних перекрытых p-орбиталях, образуя π-связь. Третья орбиталь должна оставаться незаполненной и соответствующий атом должен обладать единичным положительным зарядом *. Это может быть изображено двумя тождественными классическими структурными формулами (для большей простоты σ-орбитали, не участвующие в образовании связей между атомами углерода, насыщены атомами водорода):

$$CH_2{=}CH{-}\overset{+}{C}H_2 \quad \text{или} \quad \overset{+}{C}H_2{-}CH{=}CH_2$$

Если не все концевые p-орбитали насыщены атомами водорода, то альтернативные формулы уже не будут идентичными и должны соответствовать изомерным соединениям

$$CH_3{-}CH_2{=}CH{-}\overset{+}{C}H_2 \quad \text{и} \quad CH_3{-}\overset{+}{C}H{-}CH{=}CH_2$$

Поместив на p-орбитали аллильной системы три электрона, мы получим частицу с двойной связью за счет электронной пары на двух соседних перекрытых p-орбиталях и с одиночным электроном, несущим некомпенсированный спин, на третьей

$$CH_2{=}CH{-}\dot{C}H_2 \quad \text{или} \quad \dot{C}H_2{-}CH{=}CH_2$$

В случае четырех электронов на третьей орбитали должна располагаться неподеленная (не образующая ковалентной связи) электронная пара, а соответствующий атом будет нести единичный отрицательный заряд

$$CH_2{=}CH{-}\ddot{C}H_2^- \quad \text{или} \quad {}^-\ddot{C}H_2{-}CH{=}CH_2$$

Какую из формул в каждой из приведенных пар следует предпочесть?

Это та же проблема, с которой мы столкнулись, рассматривая строение молекулы бензола. Она может быть сформулирована как вопрос о существовании *электронной изомерии*, т. е. изомерных соединений, идентичных с точки зрения расположения атомов и последовательности химических связей, но различающихся распределением электронного заряда, что в классических структурных формулах отражается различными вариантами расположения связей и зарядов, как это было только что показано.

Проблема электронной изомерии может быть решена исходя из рассмотрения экспериментального материала, накопленного в химии. Существующие в настоящее время экспериментальные методы не позволяют обнаруживать для основных энергетических состояний (для устойчивых молекул) существования электронных изомеров, связан-

* Углерод электронейтрален, если на каждую валентную орбиталь приходится заряд одного электрона.

ных с перераспределением π-связей. Конечно, при поглощении кванта света электронное облако молекулы перераспределяется, однако при этом возникает не устойчивое, а *возбужденное состояние*.

Сказанное не исключает представления основного состояния в виде смеси электронных изомеров, непрерывно и с неуловимо большой скоростью превращающихся друг в друга. Выше мы видели, что именно в этом, по сути дела, заключалась идея Ке́куле, если ее перевести на язык современной электронной теории.

Для решения этой проблемы приходится обратиться к основам квантовой механики. Выше уже было показано (разд. 1 гл. II), что при рассмотрении молекулы в стационарном состоянии исключается всякая зависимость распределения электронного облака от времени. Или, другими словами, пока мы стремимся сохранить определенность энергии молекулы, возможность электронной изомерии исключается автоматически. Из сопоставления этого вывода с фактом отсутствия устойчивых электронных изомеров с неизбежностью следует, что приведенные структурные формулы не могут соответствовать реальным молекулам в основном состоянии.

Вопрос о вырожденной электронной изомерии * можно также рассмотреть с точки зрения принципа суперпозиции. Допустим, что нам известны точные волновые функции электронных изомеров, в данном случае — идентичных. Волновая функция основного состояния может быть выражена как линейная комбинация (суперпозиция) из волновых функций для всевозможных возбужденных состояний, среди которых встречаются также состояния, соответствующие электронным изомерам. В случае, если один из последних тождествен основному состоянию, то коэффициент перед ним должен равняться единице, а коэффициенты перед волновыми функциями идентичных с ним электронных изомеров — нулю. Для такой дискриминации нет никаких оснований.

К аналогичному выводу можно прийти, применив методы вариационного исчисления.

В вариационном методе волновая функция ψ для основного состояния ищется в виде линейной комбинации некоторого числа так называемых *пробных функций* φ_i:

$$\psi = \sum_i a_i \varphi_i.$$

Функции φ_i должны содержать в качестве независимых переменных координаты электронов рассматриваемой молекулы, но они могут иметь произвольный вид. Множители a_i подбираются так, чтобы энергия E, определяемая из соотношения

$$E = \frac{\int \psi^* \boldsymbol{H} \psi \, d\tau}{\int \psi^* \psi \, d\tau},$$

имела бы минимальное для данного набора φ_i значение. Чем удачнее подобраны функции φ_i, тем ниже расчетное значение энергии и тем ближе оно к истинной. Если в качестве φ_i использовать полный набор точных волновых функций для всех возбужденных состояний рассматриваемой молекулы, то в соответствии с принципом суперпозиции решение вариационной задачи должно привести к точной волновой функции и точному значению энергии для основного состояния.

Допустим, что известны точные волновые функции для некоторого числа электронных изомеров. Выбирая эти функции в качестве пробных, из них можно составить

* Имеются в виду идентичные электронные изомеры, например в модельных системах с тремя *p*-орбиталями или в кекулевских структурах бензола.

новую волновую функцию, энергия которой ниже, чем соответствующая любому из электронных изомеров. Следовательно, ни один из них не может претендовать на роль основного состояния. Отсюда следует вывод, что электронные изомеры могут соответствовать только возбужденным состояниям молекулы.

Как уже отмечалось выше, волновую функцию основного состояния можно представить как линейную комбинацию из функций для возбужденных состояний с определенным значением коэффициента перед каждым из них. Квадрат этого коэффициента численно равен «удельному весу» соответствующей функции.

Исключим теперь часть менее существенных возбужденных состояний, а для остальных заменим волновые функции (которые, кстати, нам неизвестны) записью соответствующих классических структурных формул, считая при этом важными, с точки зрения относительного веса, именно различные электронные изомеры. В результате такого хода рассуждений мы приходим к записи структуры основного состояния через н а б о р к л а с с и ч е с к и х с т р у к т у р н ы х ф о р м у л д л я в с е в о з м о ж н ы х э л е к т р о н н ы х и з о м е р о в, каждый из которых характеризуется определенным весом «участия» в основном состоянии. Для рассмотренных простейших систем основное состояние может быть изображено двумя структурными формулами:

$$CH_2=CH-\overset{+}{C}H_2 \leftrightarrow \overset{+}{C}H_2-CH=CH_2$$

$$CH_2=CH-\dot{C}H_2 \leftrightarrow \dot{C}H_2-CH=CH_2$$

$$CH_2=CH-\ddot{C}H_2^- \leftrightarrow {}^-\ddot{C}H_2-CH=CH_2$$

(двуострая стрелка между этими формулами означает, что истинная структура представляется их сочетанием, или является промежуточной между ними; эту стрелку нельзя путать с символом $\rightleftarrows$, обозначающим обратимость реакции).

Формулы электронных изомеров называются часто *предельными* или *каноническими структурами*. Вследствие их идентичности в каждом из приведенных случаев веса обеих предельных структур равны 1/2. Из этого следует, что в основном состоянии для всех трех случаев обе σ-связи между атомами углерода дублированы п о л о в и н о й π-с в я з и, а концевые углеродные атомы несут 1/2 положительного заряда, некомпенсированного спина или, соответственно, отрицательного заряда.

Последний вывод имеет чрезвычайно существенное принципиальное значение, поскольку этим самым вводится понятие о д р о б н о м п о р я д к е связей и д р о б н ы х з а р я д а х (и л и с п и н а х) н а а т о м а х. При этом общее число связей уже не подчиняется классическим представлениям о постоянной валентности — для среднего атома углерода оно было бы равно 5: три σ-связи и две половинчатых π-связи. Однако сумма порядков связей, дробных спинов и зарядов одного атома равна его классической валентности. Классическое же представление о целочисленности химических связей оказывается неточным, и оно верно лишь для определенных предельных случаев.

Это относится также к моделям связей и молекул, построенным исходя из моделей атомных орбиталей, которые, в свою очередь, получены с использованием выводов из решения задачи методом валентных связей.

Тем не менее можно сохранить как классические структурные формулы, так и описанные квантовомеханические модели связей и молекул, если использовать для изображения одной молекулы несколько структурных формул или соответствующих им моделей, построенных исходя из представления о попарном перекрытии атомных орбиталей.

Как было отмечено выше, метод МО связан с классическими структурными формулами только тем, что он принимает ту же последовательность связей между атомами. Однако каждая молекулярная орбиталь может быть «составлена» из более чем двух атомных орбиталей, принадлежащих в том числе и непосредственно не связанным друг с другом атомам. Для рассматриваемых аллильных систем простейший вариант метода МО — ЛКАО приводит к следующим результатам.

Для трех МО волновые уравнения имеют следующий вид:

$$\psi_1 = c_{1,1}\,(0{,}5)\,p_{x,1} + c_{1,2}\,(2^{-0{,}5})\,p_{x,2} + c_{1,3}\,(0{,}5)\,p_{x,3};$$
$$\psi_2 = c_{2,1}\,(2^{-0{,}5})\,p_{x,1} + c_{2,2}\,(0)\,p_{x,2} + c_{2,3}\,(-2^{0{,}5})\,p_{x,3};$$
$$\psi_3 = c_{3,1}\,(0{,}5)\,p_{x,1} + c_{3,2}\,(-2^{0{,}5})\,p_{x,2} + c_{3,3}\,(0{,}5)\,p_{x,3},$$

где $p_{x,1}$, $p_{x,2}$, $p_{x,3}$ — волновые функции для $2p_x$-орбиталей соответственно 1, 2 и 3-го углеродных атомов; $c_{i,j}$ — коэффициент для j-й p_x-орбитали i-й МО, а в скобках приведены численные значения соответствующих коэффициентов.

Рис. 15. Энергетические уровни МО, представляющие собой линейные комбинации $2p$ АО аллильной системы. Указано размещение электронов на связывающей и несвязывающей МО для аллильного катиона $CH_2{=}CH{-}\overset{+}{C}H_2$ (*а*), свободного радикала $CH_2{=}CH{-}\dot{C}H_2$ (*б*) и аниона $CH_2{=}CH{-}\ddot{C}H_2^-$ (*в*)

Заметим, что расчет выполнен только с учетом $2p_x$-орбиталей исходя из предположения, что существование σ-связей обеспечивает данное строение скелета молекулы и в то же время не оказывает непосредственного влияния на МО, составленные из $2p_x$-орбиталей. Другими словами, за основу принимаются данные классической структурной химии.

Энергии E_1, E_2 и E_3 молекулярных орбиталей ψ_1, ψ_2 и ψ_3 имеют следующие значения:

$$E_1 = \alpha + \sqrt{2}\beta;$$
$$E_2 = \alpha;$$
$$E_3 = \alpha - \sqrt{2}\beta,$$

где β — так называемый *резонансный интеграл*, или *интеграл связи*; α — кулоновский интеграл. Величина α соответствует энергетическому уровню системы с изолированными $2p_x$-орбиталями; величина 2β — энергии изолированной двойной связи (например, в этилене $CH_2{=}CH_2$). Энергетические диаграммы, соответствующие аллильным катиону, свободному радикалу и аниону, приведены на рис. 15. Поскольку орбиталь ψ_2 — несвязывающая (расположена на энергетическом уровне α), то рас-

сматриваемая модель МО приводит к одному и тому же значению энергии связи для всех трех аллильных систем.

Остается ответить на вопрос: почему реальное электронное строение молекул в ряде случаев не соответствует предписываемому концепцией о целочисленности связей? Для этого удобно воспользоваться результатами вычисления энергии аллильных систем методом МО — ЛКАО. Величина $\sum_i n_i(E_i - \alpha)$, где i — индекс МО и n_i — число электронов на последней, называется *суммарной энергией связи*. Для рассмотренных аллильных систем суммарная энергия связи равна $2\sqrt{2}\beta = 2{,}83\beta$, в то время как для изолированной π-связи она равна 2β. Следовательно, энергия связи, обусловленная одной электронной парой, распределенной по двум дробным π-связям, больше, чем при концентрации этой же электронной пары на одной π-связи. Делокализация* связей, неподеленных электронных пар, зарядов и спинов энергетически выгодна. В этом — единственная общая физическая причина всех случаев несоответствия реального распределения электронного облака молекул схемам, вытекающим из концепции о целочисленности связей или из метода валентных связей.

Хотя метод МО не менее оправдан, чем метод валентных связей, для химика более удобны и привычны атомные и молекулярные модели, полученные исходя из последнего метода. Весьма существенно, что метод валентных связей позволяет сохранить классические методы изображения структурных формул, обогащая их новым содержанием. Модели МО могут использоваться и в качестве полезного вспомогательного средства.

Однако, если целью являются не наиболее удобные модельные представления, а конкретные расчеты тех или иных свойств молекул, например распределения зарядов и спиновой плотности, то для решения таких, чисто квантовохимических задач, современные варианты метода МО имеют существенные преимущества перед методом валентных связей.

3. ПОНЯТИЕ О РЕЗОНАНСЕ (МЕЗОМЕРИИ, СОПРЯЖЕНИИ)

Классические структурные формулы благодаря простоте и удобству обращения с ними имеют чрезвычайно большие преимущества. Поэтому установление ограниченности и приближенности концепции о целочисленности как связей, так и эффективных спинов и зарядов, приходящихся на любой данный атом, не привело к отказу от их применения. Вместо этого оказалось целесообразным дополнить классические атомные модели, сформулированные на языке метода валентных связей, некоторыми дополнительными представлениями, устанавливающими определенные правила обращения с этими моделями

* Распределение одной валентной электронной пары по нескольким связям (подразумеваются связи между двумя атомами), так же как распределение неподеленной электронной пары, заряда и некомпенсированного спина между несколькими атомами, называется *делокализацией* связей (неподеленных пар, зарядов, спинов).

при конструировании из них моделей молекул. Для систем из p-орбиталей необходимо ввести следующие три правила.

1. Каждая p-орбиталь перекрыта с p-орбиталями всех соседних атомов, если выполнено условие *копланарности*. Под копланарностью подразумевается параллельность осей симметрии p-орбиталей, необходимая для создания пространственных предпосылок их перекрытию. Все копланарные атомы расположены в одной плоскости, которая совпадает с общей узловой поверхностью для соответствующих p-орбиталей (см. стр. 42).

2. p-Электрон способен к частичной компенсации своего спина с несколькими другими p-электронами, находящимися на соседних копланарных p-орбиталях, причем часть спина может при этом оставаться некомпенсированной. Частичной компенсации спинов соответствуют дробные π-связи.

3. Одна и та же пара p-электронов может одновременно образовать несколько π-связей и наряду с этим обладать частично свойствами неподеленной пары на одной из атомных p-орбиталей.

На этих трех постулатах основаны представления о *резонансе*, *мезомерии* или *сопряжении* π-электронных систем. Эти три термина очень широко распространены в химической литературе и в определенной степени перекрываются. Они связаны с понятием о взаимодействии между структурными единицами, каждая из которых является составной частью молекулы, представленной классической структурной формулой (одной из предельных структур). Термин «взаимодействие» в данном случае означает, что реальной молекуле соответствует более низкий энергетический уровень, чем следовало бы ожидать, исходя из предельной структуры и руководствуясь принципом аддитивности. Считается, что аддитивность реализуется, если структурные единицы, способные к взаимодействию, достаточно удалены (или изолированы) друг от друга, вследствие чего взаимодействие отсутствует. Для π-электронных систем этого можно достичь, например, нарушением копланарности π-орбиталей или введением между ними изолирующих звеньев (например, атомов углерода в состоянии sp^3). Другими словами, резонансное взаимодействие имеет место во всех случаях, когда электронное строение молекулы не может быть изображено только одной предельной структурой.

Начиная с Гейзенберга, применение вариационного принципа (или принципа суперпозиций) путем изображения волновой функции основного состояния в виде линейной комбинации волновых функций, отнесенных к состояниям, соответствующим разным предельным структурам, было названо *квантовомеханическим резонансом*. При этом имелась в виду чисто формальная аналогия с резонансным обменом энергии в колеблющихся механических системах. Однако этот термин настолько укоренился в химии, что независимо от его значения в механике он стал синонимом указанного применения квантовомеханических принципов.

Различные предельные структуры одной и той же молекулы называются при этом *резонирующими каноническими структурами*, а реальное основное состояние, изображаемое их совокупностью,— *резо-*

нансным гибридом этих структур. Выигрыш энергии (энергетическая стабилизация молекулы) по сравнению с наиболее стабильной по аддитивной оценке предельной структурой называется *энергией резонанса*. В связи с этим говорится о резонансной стабилизации молекулы.

Независимо от квантовомеханических воззрений в химию вошло понятие *мезомерии*, под которым подразумевается промежуточность реальной структуры (распределение связей и зарядов) молекулы по сравнению с гипотетическими структурами, изображенными посредством нескольких классических структурных формул. В своей сущности понятия резонанса и мезомерии во многом перекрываются. Однако представление о мезомерии основано не на квантовомеханической теории ковалентной связи и соответствующих атомных моделях.

Термин «*сопряжение*» первоначально выражал чередующееся расположение одиночных и двойных связей. Постепенно содержание этого понятия расширялось, пока им не стали обозначать все случаи резонанса или мезомерии, связанные с участием во взаимодействии π-орбиталей. Так как наиболее важные для органической химии приложения резонансных (мезомерных) представлений относятся именно к таким системам, то, как правило, в органической химии их часто употребляют как синонимы. Поскольку в этом разделе будут рассматриваться только системы *p*-орбиталей, то такое отождествление не вызовет в данном случае каких-либо недоразумений. При этом преимущественно будут использоваться термины «резонанс» и «сопряжение».

Различают две разновидности резонанса (сопряжения) — неполярный и полярный. Неполярный резонанс (сопряжение) приводит к частичному или полному выравниванию π-связности связей, изображенных на классической структурной формуле как одиночные и двойные (или тройные), а также к перераспределению некомпенсированных спинов, если они есть, либо к появлению частично некомпенсированных спинов, отсутствующих в классической структурной формуле, составленной из соответствующих моделей атомов. В методе МО — ЛКАО неполярному сопряжению соответствует расположение одного электрона на несвязывающей МО, представленной в виде линейной комбинации более чем одного АО, а также участие более чем двух АО при образовании связывающей МО.

Наиболее простая система, которая может быть описана с привлечением понятия о неполярном сопряжении, уже рассматривалась в предыдущем параграфе: три электрона на трех копланарных *p*-орбиталях (аллильный свободный радикал). Остается перевести полученный результат на язык теории резонанса или сопряжения. Классическая структурная формула для этого случая имеет вид

$$CH_2{=}CH{-}\dot{C}H_2$$

Такая структура принимается за исходный нулевой уровень энергии, от которого отсчитывается энергетическая стабилизация, вызванная резонансным взаимодействием (сопряжением) неспаренного электрона на *p*-орбитали с π-связью (или, если сохранять классическую терминологию, с двойной связью). Это взаимодействие «разреша-

ется» правилом 2 (см. стр. 48): электрон у среднего углеродного атома, спин которого согласно приведенной классической формуле полностью компенсирован со спином p-электрона одного из соседних углеродных атомов, участвует на самом деле в образовании двух частичных π-связей: за счет компенсации половины своего спина со спином одного, а половины — со спином другого из соседних p-электронов. Благодаря этому у обоих концевых углеродных атомов остается по 1/2 некомпенсированного спина. Пользуясь классическими структурными формулами, сказанное может быть изображено либо как резонанс двух канонических структур

$$CH_2=CH-\dot{C}H_2 \leftrightarrow \dot{C}H_2-CH=CH_2$$

либо с помощью стрелок, указывающих на так называемые «электронные смещения»

$$CH_2=CH-\dot{C}H_2$$

Стрелки типа ⌒, расходящиеся от двойной связи, отображают частичное распаривание спинов электронной пары из π-связи, а сходящиеся на одиночной связи — на частичную компенсацию спинов и образование частичной π-связи. Следует отметить, что для изображения неполярного сопряжения метод стрелок крайне неудобен, поскольку значение стрелок здесь другое, чем при изображении полярного сопряжения, что может служить источником путаницы. Поэтому при дальнейшем изложении этот способ обозначения неполярного сопряжения почти не будет применяться *.

Неполярное сопряжение свойственно всем цепочкам, состоящим из углеродных атомов в состояниях sp^2 или sp, если число p-электронов равно числу копланарных p-орбиталей. Простейшей системой из четного числа p-орбиталей является бутадиен и его аналоги

$$CH_2=CH-CH=CH_2 \leftrightarrow \dot{C}H_2-CH=CH-\dot{C}H_2$$

Неполярный резонанс изображается здесь с привлечением двух канонических структур, одна из которых совпадает с классической структурной формулой бутадиена, а вторая представляет собой свободный бирадикал с антипараллельными спинами у концевых углеродных атомов и с двойной связью посередине.

Системы из нечетного числа p-орбиталей аналогичны аллильному свободному радикалу

$$CH_2=CH-CH=CH-\dot{C}H_2 \leftrightarrow CH_2=CH-\dot{C}H-CH=CH_2 \leftrightarrow$$
$$\leftrightarrow \dot{C}H_2-CH=CH-CH=CH_2 \text{ и т. д}$$

* Однооперенные стрелки соответствуют «смещениям» электронов, а двуоперенные — электронных пар.

Зная относительные энергетические уровни различных канонических структур (например, определив их, исходя из принципа аддитивности), можно на качественном уровне судить об относительном весе этих структур: вес данной структуры тем больше, чем ниже соответствующий ей энергетический уровень, т. е. чем стабильнее структура.

Если исходить из этого принципа, для бутадиена больший вес имеет классическая структура, поскольку бирадикал менее стабилен из-за «исчезновения» одной π-связи. Так как эта разница энергии по сравнению с энергией двух π-связей достаточно велика, то в реальной молекуле π-связность центральной связи существенно меньше 1/2, т. е. степень выравненности связей мала и доли некомпенсированных спинов на концевых атомах углерода также малы (существенно меньше 1/2).

Для более длинной цепи из четного числа sp^2- или sp-углеродных атомов абсолютное значение разности энергии между классической и бирадикальной структурами остается тем же, что и для бутадиена. Поэтому истинное электронное строение длинных цепей сопряженных двойных (или тройных) связей в соединениях типа

$$R_2C{=}CH{-}(CH{=}CH)_n{-}CH{=}CR_2$$

близко к изображаемой классической структурной формуле, в которой чередуются одиночные и двойные связи.

В итоге неполярное сопряжение приводит к некоторой делокализации π-связей и к появлению частично некомпенсированных спинов.

Полный набор канонических структур, отображающих неполярное сопряжение, одновременно является набором всевозможных схем попарной компенсации спинов соседних π-электронов. Для четырех π-электронов бутадиена это может быть представлено следующим образом:

$$[\uparrow\downarrow][\uparrow\downarrow] \quad \text{и} \quad \uparrow[\downarrow\uparrow]\downarrow$$

Полярный резонанс (или полярное сопряжение) также приводит к перераспределению π-связности в классической структуре, а также к перераспределению неподеленных электронных пар и зарядов в соответствии с правилом 3. В качестве простейших и в то же время наиболее типичных модельных примеров полярного сопряжения укажем на аллильные катион и анион, о которых уже шла речь выше. Классические структурные формулы, отвечающие исходным нулевым (аддитивным) энергетическим уровням, записываются в виде следующих предельных структур:

$$CH_2{=}CH{-}\overset{+}{C}H_2 \quad \text{и} \quad CH_2{=}CH{-}\ddot{C}H_2^-$$

Резонансная энергетическая стабилизация связана с взаимодействием вакантной p-орбитали или неподеленной электронной пары с π-связью (или двойной связью). В катионе π-электронная пара, в классической формуле целиком расположенная на двойной связи, образует,

согласно правилу 3, одновременно две π-связи. В анионе электронная пара, изображенная в классической формуле в качестве неподеленной у одного из концевых углеродных атомов, на самом деле, согласно правилу 3, образует также частичную π-связь со средним углеродным атомом, а π-электронная пара, соответствующая двойной связи, также только частично участвует в образовании π-связи, одновременно частично обладая свойствами неподеленной p-электронной пары у второго концевого атома углерода.

Изображение полярного резонанса в этих системах через соответствующие предельные структуры фактически уже было дано в предыдущем параграфе. То же самое электронное строение может быть отражено с помощью изогнутых стрелок, изображающих соответствующие электронные смещения

$$\overset{\delta+}{CH_2}{=}CH{-}\overset{\delta+}{CH_2} \quad \text{и} \quad \overset{\delta-}{CH_2}{=}CH{-}\overset{\delta-}{\ddot{C}H_2}$$

Исходящая от неподеленной электронной пары и кончающаяся на одиночной связи стрелка указывает, что эта электронная пара образует дополнительную дробную π-связь, дублирующую указанную одиночную связь. Стрелка, исходящая от двойной связи и кончающаяся на одном из атомов, участвующих в образовании этой связи, указывает, что соответствующая π-электронная пара частично обладает свойствами неподеленной пары на p-орбитали указанного атома. Символами $\delta+$ и $\delta-$ обозначены соответствующие дробные заряды, представляющие собой результат делокализации неподеленной электронной пары или положительного заряда в исходной классической формуле.

Такой способ изображения полярного сопряжения позволяет обходиться только одной структурной формулой, а именно — одной из предельных структур, «исправленной» путем применения дополнительных символов. В качестве такой предельной структуры выбирается наиболее устойчивая.

Аллильные катион и анион относятся к самым простым системам с полярным сопряжением: на $2n+1$ копланарных и перекрытых p-орбиталях (для аллильных систем $n=1$) размещено $2n$ (у катиона) или $2n+2$ электрона (у аниона). В терминах метода МО — ЛКАО это соответствует двум состояниям несвязывающей МО: вакантной и занятой неподеленной электронной парой.

В терминах модели МО трудно найти какую-либо принципиальную разницу между полярным и неполярным резонансом. Скорее нужно как-то разграничить образования с четным и нечетным числом АО в π-электронной системе.

Для простой схемы взаимодействий по механизму полярного резонанса полезно ввести соответствующую классификацию структурных единиц. Их можно разделить на три типа: *неполярные π-электронные системы*, *акцепторные* (—R, —M или —C) и *донорные* (+R, +M или +C) заместители. В первый тип входят системы с одной или несколькими π-связями, в пределах которых невозможно «внутреннее» поляр-

ное сопряжение. При этом подразумевается, что связь с донорным или акцепторным заместителем в классической структурной формуле (соответствующая предельная структура) одиночна.

К **акцепторным заместителям** относятся такие структурные фрагменты, первый атом которых обладает вакантной *p*-орбиталью либо в наиболее стабильной классической, либо в одной из других предельных структур, обладающих существенным весом. В качестве примера заместителей с вакантной орбиталью в наиболее стабильной предельной структуре можно привести положительно заряженный углерод (как в аллильном катионе), связанный с любыми двумя другими незаряженными группами, а также атом бора, связанный с двумя группами R и R′:

$$-\mathrm{B}\begin{matrix}\diagup \mathrm{R} \\ \diagdown \mathrm{R'}\end{matrix}$$

К заместителям с вакантной орбиталью на первом атоме одной из менее стабильных предельных структур относятся все группы, в которых первый атом связан π-связью с более **электроотрицательным**, чем он сам, атомом. Здесь электроотрицательность — качественное представление, которое можно связать с понятием об эффективном заряде ядра, действующем на валентные электроны *.

Ниже перечислены наиболее важные примеры — *R*-заместителей.

Классическая предельная структура	Предельная структура со свободной орбиталью на первом атоме
$-\underset{\mid}{\mathrm{C}}{=}\ddot{\mathrm{O}}{:}$	$-\underset{\mid}{\overset{+}{\mathrm{C}}}-\ddot{\mathrm{O}}{:}^{-}$
$-\overset{+}{\mathrm{N}}\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup \ddot{\mathrm{O}}{:} \\ \diagdown \ddot{\underset{..}{\mathrm{O}}}{:}^{-}\end{matrix}$	$-\overset{2+}{\mathrm{N}}\begin{matrix}\diagup \ddot{\underset{..}{\mathrm{O}}}{:}^{-} \\ \diagdown \ddot{\underset{..}{\mathrm{O}}}{:}^{-}\end{matrix}$
$-\ddot{\mathrm{N}}{=}\ddot{\mathrm{O}}{:}$	$-\overset{+}{\ddot{\mathrm{N}}}-\ddot{\underset{..}{\mathrm{O}}}{:}^{-}$
$-\mathrm{C}{\equiv}\mathrm{N}{:}$	$-\overset{+}{\mathrm{C}}{=}\ddot{\mathrm{N}}{:}^{-}$
$-\mathrm{S}{=}\ddot{\mathrm{O}}{:}$	$-\overset{+}{\mathrm{S}}-\ddot{\underset{..}{\mathrm{O}}}{:}^{-}$
$-\overset{+}{\mathrm{N}}{\equiv}\mathrm{N}{:}$	$-\overset{2+}{\mathrm{N}}{=}\ddot{\mathrm{N}}{:}^{-}$

Особо следует остановиться на нитрогруппе. В химической литературе ее строение изображается часто с ковалентно пятивалентным азотом $-\mathrm{N}\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup \mathrm{O} \\ \diagdown\!\!\diagdown \mathrm{O}\end{matrix}$. В рамках модели локализованных пар ни один из элемен-

---

* В данном случае достаточно принять, что эффективный заряд ядра равен номеру группы в периодической системе. В такой, хотя и грубой, модели предполагается, что истинный заряд ядра уменьшен на величину, равную числу внутренних электронов, в результате эффекта экранирования.

тов второго периода не может образовать более четырех ковалентных связей — по числу валентных орбиталей. Поэтому правильно изображать нитрогруппу в качестве резонансного гибрида следующих предельных структур:

$$-\overset{+}{N}\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow O^-\end{smallmatrix} \leftrightarrow -\overset{+}{N}\begin{smallmatrix}\nearrow O^-\\ \searrow O\end{smallmatrix} \leftrightarrow -\overset{2+}{N}\begin{smallmatrix}\nearrow O^-\\ \searrow O^-\end{smallmatrix}$$

либо $-\overset{+}{N}\begin{smallmatrix}\nearrow O^{\delta-}\\ \searrow O^{\delta-}\end{smallmatrix}$ либо $-\overset{+}{N}\begin{smallmatrix}\nearrow O^{1/2-}\\ \searrow O^{1/2-}\end{smallmatrix}$

То же самое относится к азотной кислоте

$$H-\ddot{O}-\overset{+}{N}\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow O^-\end{smallmatrix} \leftrightarrow H-\ddot{O}-\overset{+}{N}\begin{smallmatrix}\nearrow O^-\\ \searrow O\end{smallmatrix} \leftrightarrow H-\ddot{O}-\overset{2+}{N}\begin{smallmatrix}\nearrow O^-\\ \searrow O^-\end{smallmatrix} \leftrightarrow H-\overset{+}{O}=\overset{+}{N}\begin{smallmatrix}\nearrow O^-\\ \searrow O^-\end{smallmatrix}$$

Если первый атом в заместителе является элементом третьего или последующих периодов, то такие заместители проявляют акцепторные свойства независимо от других особенностей строения. Это обусловлено наличием у таких атомов вакантных *d*-орбиталей, способных перекрываться с *p*-орбиталями и участвовать в полярном сопряжении. Поэтому к —*R*-типу принадлежат также заместители —S—R, $-SiR_3$ и т. д.

Донорные +*R*-заместители характеризуются наличием неподеленной электронной пары на первом атоме:

$$-O:^-,\ -O-H,\ -O-R,$$

$$-\ddot{N}H_2,\ -NR_2,\ -S-H,\ -S-R,\ -F:,\ -Cl:,\ -Br:,\ -I:.$$

Возможны четыре типа полярного резонанса, обусловленные следующими взаимодействиями: 1) —*R*-заместителя с π-электронной системой, 2) +*R*-заместителя с π-электронной системой 3) —*R*- и +*R*-заместителей, непосредственно связанных σ-связью и 4) —*R*- и +*R*-заместителей, соединенных с одной и той же π-электронной системой так, что между ними расположено четное число атомов (углерода).

Приведем примеры всех этих комбинаций, выбирая в качестве —*R*-заместителя карбонильную группу $CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$, а +*R*-заместителя аминогруппу $-\ddot{N}H_2$:

$$1)\ CH_2=CH-CH=CH-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3 \leftrightarrow CH_2=CH-CH=CH-\overset{:O^-}{\overset{|}{C^+}}-CH_3 \leftrightarrow$$

$$\leftrightarrow CH_2=CH-\overset{+}{C}H-CH=\overset{:O^-}{\overset{|}{C}}-CH_3 \leftrightarrow \overset{+}{C}H_2-CH=CH-CH=\overset{:O^-}{\overset{|}{C}}-CH_3$$

или

$$\overset{\delta+}{C}H_2=CH-\overset{\delta+}{C}H=CH_2-\overset{O^{\delta-}}{\overset{\|}{C}}-CH_3$$

$$2)\ CH_2{=}CH-CH{=}CH-\ddot{N}H_2 \leftrightarrow CH_2{=}CH-\ddot{\bar{C}}H-CH{=}\overset{+}{N}H_2 \leftrightarrow$$

$$\leftrightarrow :\bar{C}H_2-CH{=}CH-CH{=}\overset{+}{N}H_2$$

или

$$\overset{\delta-}{C}H_2{=}CH-\overset{\delta-}{C}H{=}CH-\overset{\delta+}{\ddot{N}}H_2$$

$$3)\ CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\ddot{N}H_2 \leftrightarrow CH_3-\overset{:O^-}{\overset{|}{\overset{+}{C}}}-NH_2 \leftrightarrow CH_3-\overset{:O^-}{\overset{|}{C}}{=}\overset{+}{N}H_2$$

или

$$CH_3-\overset{O^{\delta-}}{\overset{\|}{C}}-\overset{\delta+}{\ddot{N}}H_2$$

$$4)\ CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH{=}CH-\ddot{N}H_2 \leftrightarrow CH_3-\overset{:O^-}{\overset{|}{C^+}}-CH{=}CH-\ddot{N}H_2$$

$$CH_3-\overset{:O^-}{\overset{|}{C^+}}-\ddot{\bar{C}}H-CH{=}\overset{+}{N}H_2 \leftrightarrow CH_3-\overset{:O^-}{\overset{|}{C}}{=}CH-CH{=}\overset{+}{N}H_2$$

или

$$CH_3-\overset{O^{\delta-}}{\overset{\|}{C}}-CH{=}CH-\overset{\delta+}{\ddot{N}}H_2$$

Из сказанного следует, что двойная связь и любая другая π-электронная система ведут себя либо как $+R$-, либо как $-R$- группа, в зависимости от характера заместителя, с которым она находится в резонансном взаимодействии. Это становится понятным, если рассмотреть следующие предельные структуры для одновалентных заместителей, произведенных из соответствующих π-электронных систем

$$-CH{=}CH_2 \leftrightarrow -\overset{+}{C}H-\ddot{\bar{C}}H_2 \leftrightarrow -\ddot{\bar{C}}H-\overset{+}{C}H_2$$

$$-CH{=}CH-CH{=}CH_2 \leftrightarrow -\overset{+}{C}H-\ddot{\bar{C}}H-CH{=}CH_2 \leftrightarrow$$

$$\leftrightarrow -\overset{+}{C}H-CH{=}CH-\ddot{\bar{C}}H_2 \leftrightarrow -\ddot{\bar{C}}H{=}\overset{+}{C}H-CH{=}CH_2 \leftrightarrow$$

$$\leftrightarrow -\ddot{\bar{C}}H-CH{=}CH-\overset{+}{C}H_2$$

Кроме того, π-электронные системы могут выступать также в роли **проводника полярного сопряжения**, что видно на примере следующих предельных структур для соответствующих двухвалентных структурных фрагментов:

$$-CH{=}CH- \leftrightarrow -\ddot{\bar{C}}H-\overset{+}{C}H- \leftrightarrow -\overset{+}{C}H-\ddot{\bar{C}}H-$$

$$-CH{=}CH-CH{=}CH- \leftrightarrow -\overset{+}{C}H-CH{=}CH-\ddot{\bar{C}}H- \leftrightarrow$$

$$\leftrightarrow -\ddot{\bar{C}}H-CH{=}CH-\overset{+}{C}H-$$

В π-электронных системах различают взаимно сопряженные и взаимно несопряженные положения. С о п р я ж е н н ы м и называют любые два положения, одно из которых обладает в какой-либо из канонических структур приведенного типа положительным зарядом и вакантной орбиталью, а другое — отрицательным зарядом и неподеленной электронной парой. Если два заместителя, один из которых обладает $+R$-, а другой $-R$-характером, примыкают к π-электронной системе в ее сопряженных положениях, то между ними возможен полярный резонанс, поскольку в этом случае π-электронная система выступает в роли проводника сопряжения. Например, вариант (4), приведенный выше, или положения 1 и 4 в системе бутадиена

$$CH_3C(=O)-CH=CH-CH=CH-\ddot{N}H_2$$

$$CH_3C(-O\colon^-)=CH-CH=CH-CH=\overset{+}{N}H_2$$

Если условие сопряженности не выполняется, то такие два положения π-электронной системы называются н е с о п р я ж е н н ы м и. Если $+R$- и $-R$-заместители соединены с π-электронной системой в несопряженных положениях, то полярное сопряжение между ними невозможно:

$$CH_3-C(=O)-C(\ddot{N}H_2)=CH_2,\quad CH_3-C(=O)-CH=CH-C(\ddot{N}H_2)=CH_2,\quad CH_2=C(C(=O)-CH_3)-C(\ddot{N}H_2)=CH_2 \text{ и т. д.}$$

К структурам, в которых заместитель типа $+R$ непосредственно примыкает к $-R$-заместителю, относятся также озон, азотистоводородная кислота и азидная группа, а также структурный фрагмент, характерный для алифатических диазосоединений.

Классическая формула молекулы озона может быть составлена из атомных моделей, в которых обозначены также неподеленные электронные пары, следующим образом:

$$^-\colon\ddot{\underset{..}{O}}-+-\overset{+}{\underset{..}{O}}=+=\ddot{O}\colon \longrightarrow {}^-\colon\ddot{\underset{..}{O}}-\overset{+}{\underset{..}{O}}=\ddot{O}\colon \leftrightarrow \colon\ddot{O}=\overset{+}{\underset{..}{O}}-\ddot{\underset{..}{O}}\colon^-$$

Как видно из приведенного примера, полярный резонанс в озоне отражается двумя идентичными предельными структурами.

При получении классических формул для азотистоводородной кислоты HN_3 и азидной группы $-N_3$ следует исходить из атомных моделей $-\ddot{\underset{..}{N}}-^-$, $-\overset{+}{N}\equiv$ и $\equiv N\colon$. Полярный резонанс отражается следующими предельными структурами:

$$H-\ddot{\underset{..}{N}}^--\overset{+}{N}\equiv N\colon \leftrightarrow H-\ddot{N}=\overset{+}{N}=\ddot{N}\colon^-$$

азотистоводородная кислота

$$-\ddot{\underset{..}{N}}^--\overset{+}{N}\equiv N\colon \leftrightarrow -\ddot{N}=\overset{+}{N}=\ddot{N}\colon^-$$

азидная группа

Азидная группа должна быть отнесена к заместителям типа $+R$, поскольку ее первый атом обладает неподеленной электронной парой. Поэтому энергетически более выгодны такие азиды, в которых группа $—N_3$ связана с $—R$-заместителем, как это имеет место в азидах кислот, например в азиде уксусной кислоты:

$$CH_3—\underset{\overset{\parallel}{\ddot{O}:}}{C}—\overset{..-}{\underset{..}{N}}—\overset{+}{N}\equiv N: \leftrightarrow CH_3—\underset{\overset{\parallel}{\ddot{O}:}}{C}—\ddot{N}—\overset{+}{N}\quad \overset{..-}{N}: \leftrightarrow$$

$$\leftrightarrow CH_3—\underset{\overset{|}{:\overset{..-}{O}:}}{C}=\ddot{N}—\overset{+}{N}\equiv N:$$

Если в азидной группе $—N_3$ азот $—\overset{..-}{\underset{..}{N}}—$ заменить на углерод $—\overset{..-}{\underset{|}{C}}—$, обладающий аналогичной электронной структурой, получается группировка $>CN_2$, характерная для алифатических диазосоединений. Полярный резонанс, стабилизирующий эту группировку, аналогичен резонансу в азидной группе

$$—\overset{..-}{\underset{|}{C}}—\overset{+}{N}\equiv N: \leftrightarrow —\underset{|}{C}=\overset{+}{N}=\overset{..-}{N}:$$

В целом рассматриваемая группировка, так же как и азидная группа, обладает $+R$-характером. Поэтому более стабильны такие алифатические диазосоединения, в которых эта группировка примыкает к $—R$-заместителю, как, например, в этиловом эфире диазоуксусной кислоты

$$C_2H_5O—\underset{\overset{\parallel}{:O:}}{C}—\overset{-}{\ddot{C}}H—\overset{+}{N}\equiv N: \leftrightarrow C_2H_5O—\underset{\overset{\parallel}{:O:}}{C}—HC=\overset{+}{N}=\overset{-}{\ddot{N}}: \leftrightarrow$$

$$\leftrightarrow C_2H_5O—\underset{\overset{|}{:\overset{-}{\ddot{O}}:}}{C}=CH—\overset{+}{N}\equiv N:$$

4. ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТЬ ГРУПП И ИНДУКЦИОННЫЙ ЭФФЕКТ

В предыдущем разделе уже встречалось понятие об электроотрицательности атомов. Разница в электроотрицательности рассматривалась как причина п о л я р н о с т и соответствующей π-связи. Для отражения полярности использовалась предельная структура с отрицательным зарядом на более электроотрицательном атоме. Аналогичное положение имеет место и в случае σ-связи между атомами, обладающими разной электроотрицательностью, — электронное облако соответствующей σ-электронной пары смещено в сторону более электроотрицательного атома, вследствие чего оба атома приобретают дробные

заряды. В таких случаях мы имеем дело с более или менее полярными σ-связями. Это можно изобразить либо как резонанс ковалентной и ионной предельных структур, либо снабжая валентные черточки стрелками, указывающими направление смещения электронов

$$H \rightarrow F \quad \text{или} \quad H-\ddot{\underset{\cdot\cdot}{F}}: \leftrightarrow H^{+}:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{F}}:^{-}$$

$$H \rightarrow Cl \quad \text{или} \quad H-\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}: \leftrightarrow H^{+}:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}:^{-}$$

В случае многоатомных молекул вместо электроотрицательности атомов удобнее оперировать понятием *эффективной электроотрицательности* одновалентных заместителей. Произвольно выделив в наиболее стабильной предельной структуре одну из σ-связей, можно любую молекулу представить как состоящую из двух одновалентных заместителей, связанных друг с другом указанной σ-связью: X_1-X_2. σ-Электронное облако на этой связи распределено вполне симметрично только при условии, если эффективные электроотрицательности заместителей X_1 и X_2 равны. В идеальном виде такое положение реализуется в случае идентичности заместителей. Если же заместитель X_2 более электроотрицателен, чем X_1, то и электронное облако на σ-связи смещено в сторону X_2

$$X_1-X_2 \leftrightarrow X_1^{+}:X_2^{-} \quad \text{или} \quad \overset{\delta-}{X_1} \rightarrow \overset{\delta+}{X_2}$$

Эффективные электроотрицательности заместителей зависят от природы и валентного состояния (степени гибридизации) первого атома, а также от природы и валентного состояния последующих атомов.

В качественном аспекте эта зависимость характеризуется соблюдением следующих правил:

а) наибольшее влияние оказывает природа и валентное состояние первого атома; чем дальше расположен рассматриваемый атом от первого, тем меньшее влияние он оказывает на эффективную электроотрицательность заместителя;

б) при увеличении порядкового номера элемента в пределах данного периода эффективная электроотрицательность заместителя увеличивается (при неизменном положении соответствующего атома в заместителе);

в) при увеличении порядкового номера элемента в пределах одной и той же подгруппы периодической системы эффективная электроотрицательность заместителя уменьшается;

г) увеличение степени гибридизации уменьшает электроотрицательность заместителя; она тем больше, чем больше *s*-характер соответствующей σ-орбитали;

д) положительный ионный заряд увеличивает, а отрицательный уменьшает электроотрицательность.

Влияние более далеко расположенных атомов на эффективную электроотрицательность заместителей, или, в более широком смысле, всякое влияние эффективной электроотрицательности одновалентных заместителей на распределение зарядов в молекуле называется *индукционным эффектом* или *индукционным влиянием*.

Часто к индукционному влиянию подходят несколько иначе и рассматривают влияние эффективной электроотрицательности какого либо одного заместителя на все остальные атомы (или связи) данной молекулы

$$\begin{array}{ccccccccc} & & H & & H & & O & & \\ & & \downarrow & & \downarrow & & \| & & \\ Cl & \leftarrow & C & \leftarrow & C & \leftarrow & C & \leftarrow O \leftarrow & H \\ & & \uparrow & & \uparrow & & & & \\ & & H & & H & & & & \end{array}$$

β-хлорпропионовая кислота

В соответствии с правилом (а) это влияние быстро падает при увеличении расстояния между влияющим заместителем (в данном случае — атомом хлора) и рассматриваемым атомом.

Такое распространение, или передачу индукционного влияния, по цепи атомов можно изобразить также через соответствующие предельные (резонансные) структуры

$$\underset{I}{Cl-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-} \leftrightarrow \underset{II}{Cl\!:^{-}\ \overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-} \leftrightarrow \underset{III}{Cl\!:^{-}\ \overset{|}{\underset{|}{C}}\!:\ {}^{+}\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-} \quad \text{и т. д.}$$

В соответствии с правилом (а), вес структуры III существенно меньше, чем структуры II, и т. д.

По оказываемому индукционному влиянию все заместители можно разбить на три типа. К первому относятся атом водорода и все углеводородные заместители, не содержащие π-связей. Электроотрицательность этих заместителей можно условно назвать «пассивной» — они в большей или меньшей мере поддаются поляризующему влиянию связанных с ними заместителей из двух остальных типовых групп. Наиболее электроотрицательным из них является атом водорода — он сильнее других удерживает σ-электронную пару. По мере роста длины углеродного скелета и его разветвленности (особенно у первого углеродного атома) электроотрицательность таких заместителей падает.

Вторую группу составляют все остальные нейтральные и положительно заряженные заместители *, в дальнейшем условно называемые «электроотрицательными».

К третьему типу относятся отрицательно заряженные анионные заместители. Они активно отталкивают электроны. К ним следует отнести также ковалентно связанные атомы металлов или заместители, содержащие такие атомы металлов.

Приведенная картина индукционного влияния, а также соответствующая классификация заместителей, достаточно далеки от совершенства.

---

* Это относится, строго говоря, только к наиболее часто встречающимся заместителям, содержащим элементы пятой, шестой и седьмой групп. Особенности эффективной электроотрицательности заместителей, содержащих бор и металлы, еще недостаточно изучены. Что же касается таких кремнийсодержащих заместителей, в которых атомы кремния занимают место атомов углерода, то они, по всей видимости, должны быть также отнесены к первому типу. Кстати, имеются все основания полагать, что, будучи связанными с атомом металла, заместители этого типа ведут себя вполне «активно» в качестве более электроотрицательных партнеров.

Существует точка зрения, согласно которой в физическом механизме индукционного взаимодействия важную, или даже определяющую роль играет не описанная выше картина последовательной поляризации связей, а электростатическое взаимодействие между ионными зарядами и диполями связей в молекуле.

В связи с этим заслуживает внимание модель, рассматривающая индукционное взаимодействие, как причину отклонения энергии молекулы от аддитивной величины, по аналогии с тем, что выше было сказано относительно энергии резонанса. При этом индукционное взаимодействие двух заместителей характеризуется тем большим энергетическим эффектом, чем ближе они друг к другу расположены.

Если считать, что исходный нулевой уровень энергии для индукционного взаимодействия соответствует молекулам типа CH_3—X, где X — заместитель любого типа, то индукционное взаимодействие двух электроотрицательных, как и двух электроположительных (анионных), заместителей приводит к энергетической дестабилизации молекулы. Взаимодействие же электроотрицательного заместителя с электроположительным обусловливает дополнительную индукционную стабилизацию молекулы.

5. ГИПЕРКОНЪЮГАЦИЯ

Ранее рассматривались примеры резонанса (сопряжения), связанные с перекрытием *p*-орбиталей. Однако имеются факты, для интерпретации которых введено представление о перекрытии орбиталей, образующих σ-связь, с *p*-орбиталями. Такое σ—*p*-перекрытие орбиталей приводит к образованию слабой, так называемой α-связи. Наиболее существенны α-водородные связи, возникновение которых считается причиной так называемой *гиперконъюгации*, или *сверхсопряжения*,—одного из специфических резонансных взаимодействий, стабилизирующих молекулы.

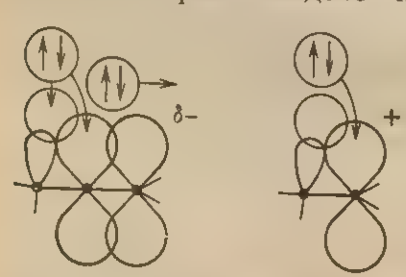


Рис. 16. Схема перекрытия орбиталей для фрагментов $\mathrm{H{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}\underset{|}{C}{=}\underset{|}{C}{-}}$ и $\mathrm{H{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}\overset{+}{\underset{|}{C}}{-}}$ согласно представлениям об α-водородной связи как сущности гиперконъюгации. Указаны смещения σ-электронной пары связи C—H и π-электронной пары связи C=C

Перекрытие орбиталей при образовании α-водородной связи изображено на рис. 16.

Расположенная на σ-связи электронная пара «вторгается» на частично или полностью вакантную *p*-орбиталь, в первом случае частично вытесняя оттуда электронную пару, образующую π-связь. Облако заряда этой электронной пары концентрируется в большей мере на последующей *p*-орбитали, что приводит к возникновению или увеличению дробного отрицательного заряда на соответствующем атоме. Все это может быть изображено как резонанс следующих предельных структур:

$$\overset{H}{-C}-C^{+}- \leftrightarrow -C^{+}-\overset{H}{C}- \leftrightarrow -C\ \ C- \quad H^{+}$$

или

$$\overset{H}{-C}-C=C- \leftrightarrow -^{+}C-\overset{H}{\ddot{C}}-\ddot{C}^{-}- \leftrightarrow -C=C-\ddot{C}^{-}- \quad H^{+}$$

Среди этих предельных структур встречаются как структуры, содержащие не связанный ковалентно протон, так и структуры, отличающиеся друг от друга расположением σ-связей. Аналогичные структуры требуются и при изображении индукционного влияния, если делать это исходя из резонансных представлений. Следовательно, в обоих случаях не выполняется правило сохранения последовательности ковалентных связей при переходе от одной предельной структуры к другой. Это правило фактически заменено более общим требованием неизменности взаимного пространственного расположения атомов.

Гиперконъюгация приводит к таким особенностям в распределении электронного заряда в молекуле, которые аналогичны эффектам, обусловленным полярным резонансом. Исходя из этого заместители, способные к гиперконъюгации, т. е. к образованию α-водородных и α-углеродных связей, следует отнести к типу $+R$.

При изображении гиперконъюгации чаще всего пользуются едиными электронными формулами

$$H-\overset{H}{\underset{H}{C}}-C=\overset{\delta-}{C}-$$

Обычно под термином «гиперконъюгация» подразумевается именно описанный электронодонорный $+R$-эффект. Однако приходится допустить существование также электроноакцепторного эффекта, для описания которого необходимо привлечь ковалентно несвязанные предельные структуры. Этот эффект можно рассматривать как частный случай гиперконъюгации, понимая теперь этот термин в более широком смысле.

С точки зрения резонансного подхода, указанный эффект логически вытекает из механизма индукционного взаимодействия. Если атом углерода в первом валентном состоянии непосредственно примыкает к π-электронной системе и одновременно связан с электроотрицательным заместителем X, то электроноакцепторная гиперконъюгация может быть изображена следующими предельными структурами:

$$\underset{\text{I}}{X-C-C=C-} \leftrightarrow \underset{\text{II}}{X:^{-}\ C^{+}-C=C-} \leftrightarrow \underset{\text{III}}{X:^{-}\ C=C-C^{+}-}$$

При этом допускается, что изображаемое предельной структурой II индукционное взаимодействие трансформируется в полярный резонанс, о чем говорит присутствие предельной структуры III.

Благодаря существованию электроноакцепторной гиперконъюгации к типу $-R$ относятся также заместители, первый атом которых находится в sp^3-состоянии и не обладает полностью или частично вакантными p-орбиталями, достаточно лишь связи с электроотрицательным заместителем.

Если же первый атом несет при этом еще полный (катионный) положительный заряд, то в качестве таких «электроотрицательных» заместителей могут выступать атомы водорода или предельные (содержащие только sp^3-углероды) углеводородные заместители

$$H_3N^{+}\!-\!\overset{|}{C}\!=\!\overset{|}{C}\!- \leftrightarrow H{:}^{-}\ H_2N^{+}\!=\!\underset{H}{\overset{|}{C}}\!-\!\overset{|}{C^{+}}\!-$$

$$(CH_3)_3N^{+}\!-\!\overset{|}{C}\!=\!\overset{|}{C}\!- \leftrightarrow CH_3{:}^{-}\ (CH_3)_2N^{+}\!=\!\overset{|}{C}\!-\!\overset{|}{C^{+}}\!-$$

6. СВЯЗЬ МЕЖДУ ВАЛЕНТНЫМИ СОСТОЯНИЯМИ АТОМОВ И ПРОСТРАНСТВЕННЫМ СТРОЕНИЕМ МОЛЕКУЛ

Как уже отмечалось (в разделе I этой главы), каждому валентному состоянию (степени гибридизации) атомов соответствует определенная геометрия валентных орбиталей, от которой, в свою очередь, зависит пространственное строение молекул (стереохимия). Поскольку π-связи только дублируют σ-связи, то определяющее значение имеет пространственное распределение последних. Исходя из этого получаются следующие стереохимические модели основных валентных состояний:



первое валентное состояние, sp^3, тетраэдр, $\varphi=109°24'$



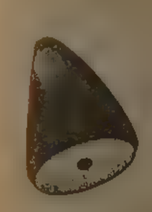
второе валентное состояние, sp^2 правильный треугольник, $\varphi=120°$



третье валентное состояние, sp, линейная структура $\varphi=180°$

Модель первого валентного состояния трехмерна, второго — двухмерна и третьего — одномерна.

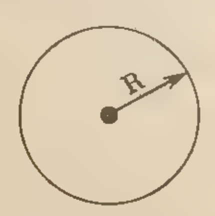
Приведенные упрощенные модели отражают только углы φ между осями симметрии σ-орбиталей — так называемые валентные углы. Атомно-молекулярные модели, достаточно совершенные для решения различных стереохимических проблем, должны отражать в правильных пропорциях межатомные (межъядерные) расстояния и взаимную непроницаемость электронных облаков валентно не связанных атомов,



определяющую то минимальное расстояние, на которое могут приближаться друг к другу ядра таких атомов.

Межъядерные расстояния в молекулах и кристаллах доступны экспериментальному измерению с применением современных физических методов — рентгенографических, электронографических и спектральных. Полученные данные говорят о том, что длины ковалентных связей подчиняются с достаточной точностью правилу аддитивности.

Атомам могут быть присвоены значения так называемых *ковалентных радиусов*, зависящие от природы элемента, его валентного состояния и кратности связи. Наряду с ковалентным радиусом атом каждого



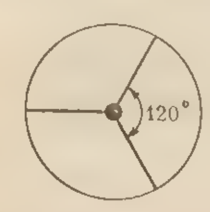




Рис. 17. Схема построения атомной модели для sp^2-углерода

элемента характеризуется также значением ван-дер-ваальсового радиуса; ядра двух валентно не связанных атомов могут приближаться друг к другу на минимальное расстояние, равное сумме их ван-дер-ваальсовых радиусов.

Модели атомов строятся следующим образом. Берется шар с радиусом, равным (разумеется, в условном масштабе) соответствующему ван-дер-ваальсову радиусу. От центра этого шара вдоль осей симметрии σ-орбиталей изображаемого валентного состояния откладывают

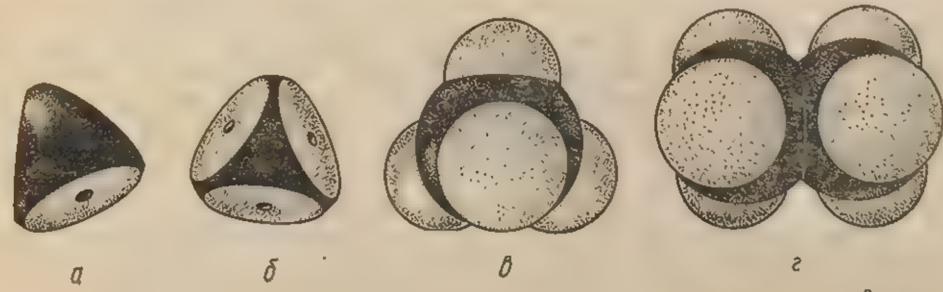


Рис. 18. Стьюардовские атомные и молекулярные модели для sp^2-углерода (*а*), sp^3-углерода (*б*), молекул метана (*в*) и этана (*г*)

отрезки, равные ковалентному радиусу, и на этих расстояниях строят перпендикулярные осям симметрии плоскости, отсекающие шаровые сегменты (рис. 17). Полученные атомные модели соединяют друг с другом плоскостями, оставшимися после удаления шаровых сегментов, соблюдая при этом соответствие кратностей связей, как это делается и при использовании упрощенных плоскостных моделей, приведенных в разд. 1 главы I.

Модели атома углерода во втором и первом валентных состояниях, а также молекулярные модели метана и этана, приведены на рис. 18.

Описанные модели отражают концепцию о целочисленности связей. Поэтому они неточны в случае интенсивного резонансного взаимодействия, когда молекулярная геометрия, как и другие свойства молекул, проявляет заметную неаддитивность.

7. ПОНЯТИЕ ОБ АРОМАТИЧНОСТИ ЦИКЛОВ. ПРАВИЛО $4n+2$

Ввиду особых физико-химических свойств бензол и другие аналогичные циклы принято выделять в особый класс структур, именуемых *ароматическими* * *циклами*.

Все особенности ароматических циклов сводятся, в конечном счете, к их особой стабильности, большей, чем следовало бы ожидать исходя из соответствующей классической структурной формулы и принципа аддитивности. Эта стабильность имеет свое энергетическое выражение и она может быть связана с соответствующими резонансными взаимодействиями. Ароматичность можно трактовать в терминах модели валентных связей как особый вид неполярного или полярного резонансного взаимодействия в циклах, которые состоят из атомов, обладающих *p*-орбиталями (в общем случае π_p- или π_d-орбиталями). В соответствии с требованиями копланарности все атомы такого цикла должны лежать в одной плоскости (плоские циклы).

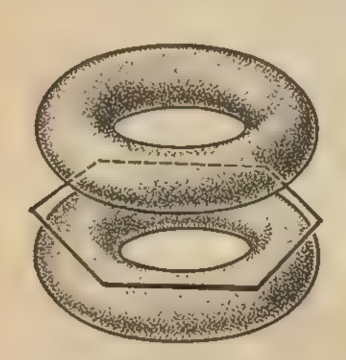
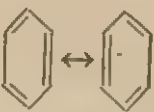


Рис. 19. Модель ароматической π-орбитальной системы бензена в виде двух замкнутых тороидальных сверхпроводящих каналов, расположенных по обе стороны плоскости цикла

Результатом резонансного взаимодействия является бо́льшая или меньшая выравненность π-связности связей, образующих цикл. Считается, что комплекс свойств, подразумеваемый термином «ароматичность», выражен тем ярче, чем больше выравненность связей.

Из ароматических циклов, стабилизация в которых обусловлена неполярным сопряжением, наиболее известен бензол, который рассматривается иногда даже как эталон ароматичности. Резонансная стабилизация в бензоле может быть изображена посредством двух предельных структур Кекуле



Благодаря идентичности этих структур все связи в бензольном цикле имеют кратность 1,5 (π-связность равна 0,5), т. е. наблюдается полная выравненность связей. Все шесть *p*-орбиталей благодаря одинаковому перекрытию каждой из них с соседними образуют два тороидаль-

* Сам термин «ароматические соединения» сложился исторически и с указанными свойствами не связан.

ных «канала», расположенных по обе стороны плоскости кольца (рис. 19). Электронное облако всех шести *p*-электронов «сливается» в одно общее кольцевое облако, заряд которого беспрепятственно циркулирует по тороидальным орбитальным каналам, обладающим свойствами сверхпроводника.

Любой из атомов углерода, входящий в бензольное кольцо, может быть заменен атомом другого элемента (гетероатомом), обладающим *p*-орбиталью с одним *p*-электроном. При этом ароматический характер цикла сохраняется. Так построены различные шестичленные *гетероциклические ароматические системы* (приводится только одна из предельных структур Кекуле)



пиридин пиримидин триазин

Ароматическими свойствами обладают не только шестичленные циклы. Широко известны, например, пятичленные ароматические гетероциклы. В них, согласно модели валентных связей, дополненных концепцией резонанса, ароматический характер обусловлен полярным резонансом за счет участия в резонансе неподеленной электронной пары гетероатома. Примером может служить фуран, содержащий в качестве гетероатома кислород

Модели, основанные на методе валентных связей и концепции резонанса, оказываются в приведенном, упрощенном варианте недостаточными, чтобы служить удовлетворительной общей основой для теоретического обоснования явления ароматичности. Пользуясь этими моделями, не всегда можно сделать правильные заключения о принадлежности той или иной циклической системы к числу ароматических. Приведем два соответствующих примера.

С точки зрения упомянутой модели, циклы циклобутадиена и циклооктатетраена должны обладать ароматическим характером с полной выравненностью связей, поскольку существует аналогия с бензолом:



циклобутадиен циклооктатетраен

Оба эти цикла, казалось бы, должны характеризоваться заметной резонансной стабилизацией. Однако циклобутадиен настолько нестабилен, что разлагается или реагирует дальше тотчас же после гипотетического образования. Циклооктатетраен известен, но полностью лишен ароматического характера.

Отмеченные несоответствия иногда пытаются объяснить обстоятельствами, непосредственно не обусловленными π-электронной структурой. Полагают, что валентные углы в циклобутадиене настолько искажены, что вызванная этим дестабилизация существенно превышает резонансную стабилизацию, приводя к нестабильности молекулы, в принципе обладающей ароматической электронной структурой. В циклооктатетраене не может быть соблюдено требование копланарности, поскольку плоское строение молекулы было бы также связано со слишком большими искажениями валентных углов. В действительности этот цикл не является плоским:



Этот пример показывает, что на базе модели валентных связей, дополненной резонансными представлениями, трудно построить удовлетворительную теоретическую концепцию ароматичности. Существенно лучшие результаты могут быть получены, если дополнить указанную модель определенными представлениями симметрии. Однако при этом в значительной мере теряются ее простота и наглядность. Поэтому при анализе проблемы ароматичности удобнее пользоваться моделями, основанными на методе МО, так как при этом понятие ароматичности находит более простую и естественную теоретическую интерпретацию, а также получает объяснение эмпирическое обобщение, согласно которому для наиболее типичных ароматических циклов характерно наличие шести π-электронов (секстета).

Решение волновых уравнений для циклических π-электронных систем в соответствии с наиболее упрощенным методом МО Хюккеля (МОХ) приводит к общему аналитическому решению, которое может быть представлено в чрезвычайно простой и удобной графической форме, принятой за основу последующего анализа.

При рассмотрении проблемы n-членного цикла в окружность вписывается соответствующий n-угольник так, чтобы одна из его вершин располагалась в нижней точке. Радиус окружности принимается равным 2β*. Нулевому уровню энергии, т. е. системе из изолированных атомов (точнее, p-орбиталей), соответствует горизонтальная прямая, проведенная через центр окружности. Каждому из углов вписанного n-угольника соответствует МО с энергией, равной величине вертикаль-

---

* Через β обозначается в энергетических единицах величина так называемого резонансного интеграла, или интеграла связи, равного половине энергии изолированной π-связи, например в этилене $CH_2{=}CH_2$ (следует помнить, что $\beta < 0$). Аддитивная энергия π-связей равна $2N\beta$, где N — число двойных связей в классической предельной структуре, принятой за нулевой уровень отсчета энергии взаимодействия. Разность между вычисленной полной энергией связи, равной $\sum_i \nu_i E_i$ (где i — индекс МО и ν_i — число электронов на соответствующей МО с энергией E_i), и аддитивной энергией π-связей называется *энергией делокализации* (ЭД), что соответствует энергии резонанса.

ного отрезка от вершины этого угла до упомянутой горизонтальной прямой (в единицах β). На уровне горизонтальной прямой расположены несвязывающие МО, выше — разрыхляющие МО, а ниже – связывающие МО.

МО заполняют начиная с наиболее глубоко расположенного уровня, помещая на каждую из них не более двух электронов. При заполнении вырожденных МО (одинаковые энергетические уровни) следует придерживаться правила Гунда, размещая сначала на каждой из них по одному электрону и только затем добавляя недостающие с антипараллельными спинами.

Особая стабильность и связанный с этим ароматический характер приписываются таким циклам, в которых завершено заполнение всех оболочек связывающих и несвязывающих МО, при условии достаточной энергетической стабилизации за счет ЭД. Понятие оболочки включает МО, соответствующие одному и тому же энергетическому уровню. Исходя из описанного способа графического представления МО, легко заключить, что первая оболочка состоит из одной МО (нижняя вершина вписанного в окружность прямоугольника). а все последующие связывающие и несвязывающие МО распределяются по оболочкам, содержащим по две вырожденные МО, поскольку на одном и том же уровне всегда расположены две вершины (правая и левая) вписанного многоугольника. Следовательно, если заполнение очередной оболочки из связывающих или несвязывающих МО завершено, на каждом энергетическом уровне, кроме первого, расположено по 4 электрона, а на первом — 2.

Сказанное суммируется кратко в *правиле Хюккеля*: ароматическими следует считать все циклические системы из $n+1$ p-орбиталей, если на этих орбиталях расположено $4n+2$ π-электрона.

На рис. 20 приведены примеры графического представления МО для трех-, четырех-, пяти-, шести-, семи- и восьмичленных циклов, состоящих из sp^2-атомов углерода. Исходя из этих построений, легко получить соответствующие энергетические диаграммы расположения МО. На том же рисунке даны энергетические диаграммы и схемы размещения электронов на МО для разных циклов с различным количеством электронов и указаны классические предельные структуры соответствующих нейтральных молекул, свободных радикалов, катионов или анионов. Из этих схем могут быть сделаны следующие выводы.

Ни один свободный радикал, анион-радикал или катион-радикал не может обладать ароматическим характером, поскольку либо на одной из связывающих МО расположен лишь один электрон, либо приходится помещать один электрон на несвязывающую или разрыхляющую МО.

Для таких систем не выполняется также правило Хюккеля, поскольку имеется нечетное число π-электронов.

Трехчленный цикл может обладать ароматическим характером только в виде соответствующего циклопропенильного катиона. Циклопропенильный анион не ароматичен.

Нейтральный четырехчленный цикл (циклобутадиен) не ароматичен, поскольку два π-электрона располагаются, в соответствии с

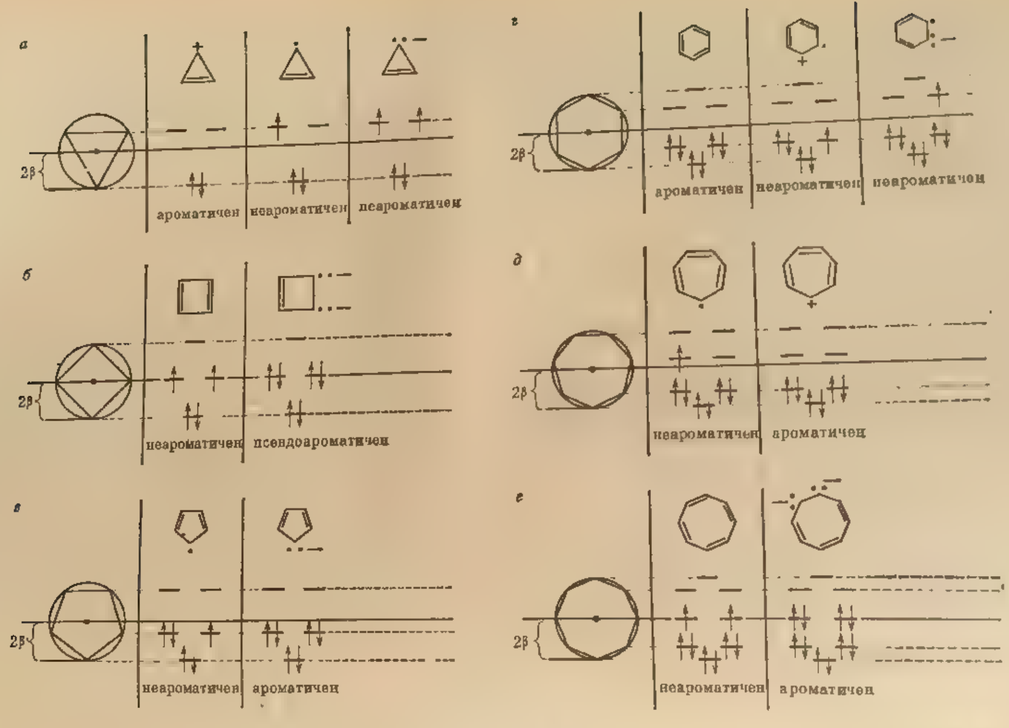


Рис. 20 Иллюстрация концепции ароматичности с точки зрения метода МО – ЛКАО Хюккеля для трех- (*а*), четырех- (*б*), пяти- (*в*), шести- (*г*), семи- (*д*) и восьмичленных (*е*) циклов, состоящих из sp^2-атомов углерода

правилом Гунда, по одному на каждой из двух вырожденных несвязывающих МО. Такая электронная структура указывает на бирадикальный характер этой молекулы, чему должна соответствовать следующая классическая предельная структура:

$$\begin{array}{|c|}\hline \quad\\ \hline\end{array}\;\cdot\;\cdot$$

которая никак не следует логически из простых моделей, основанных на методе валентных связей. Правило Хюккеля не выполняется.

Формально ароматический характер можно было бы приписать двузарядному аниону циклобутадиена, для которого правило Хюккеля выполняется. Но, хотя для этой системы ЭД = 2β *, ее полная энергия связи равна 4β, как и для самого циклобутадиена. Поэтому нет основания полагать, что указанный анион более стабилен, чем соответствующая молекула.

Для пяти-, шести- и семичленных циклов число связывающих МО равно трем, что соответствует ароматическим системам с шестью π-электронами. Поскольку к ним относятся наиболее распространенные ароматические системы, то становится понятным также и происхождение эмпирического правила об ароматическом секстете электронов. Ароматическим характером обладают циклопентадиенильный анион, бензол и циклогептатриенильный катион, или тропилий-катион, представляющие собой соответственно пяти-, шести- и семичленный циклы.

Восьмичленный нейтральный цикл, соответствующий уже упомянутому циклооктратетраену, характеризуется, подобно четырехчленному, незаполненной до конца оболочкой несвязывающих МО. Поэтому такая плоская система не является ароматической, а должна обладать бирадикальным характером (к реальной неплоской молекуле это не относится). К заполнению этой оболочки ведет добавление двух электронов и соответствующий двухзарядный анион должен обладать ароматическим характером (правило Хюккеля выполняется). Существующие экспериментальные данные подтверждают справедливость такого вывода.

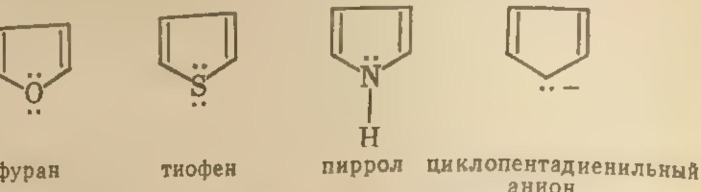
Гетероциклические системы можно, по аналогии с карбоциклами, рассматривать, пользуясь понятием об *изоэлектронности*. Изоэлектронными считаются такие гетеро- и карбоциклы, в которых имеется одно и то же количество звеньев (*p*-орбиталей, принадлежащих атомам во втором валентном состоянии) и π-электронов. Применяя символику классических структурных формул, изоэлектронными следует считать следующие замены.

$$=\ddot{N}- \text{ вместо } =\underset{\mid\atop H}{C}- ;\quad -B- \text{ вместо } -\underset{\mid\atop H}{\overset{+}{C}}-$$

$$-\underset{\mid\atop H}{\ddot{N}}-,\quad -\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}- \text{ или } -\ddot{\underset{\cdot\cdot}{S}}- \text{ вместо } -\underset{\mid\atop H}{\overset{-}{\ddot{C}}}- \text{ и т. д.}$$

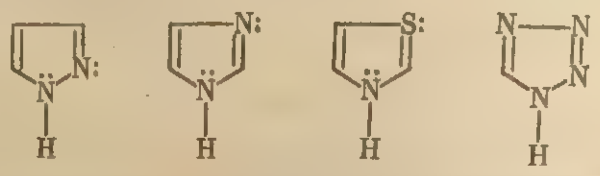
* Классическая структура $\begin{array}{|c|}\hline \quad\\ \hline\end{array}\begin{matrix}:-\\:-\end{matrix}$ имеет одну двойную связь, чему соответствует энергия 2β.

Так, к числу ароматических относятся следующие пятичленные гетероциклы, изоэлектронные циклопентадиенильному аниону:

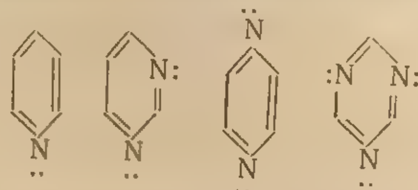


фуран тиофен пиррол циклопентадиенильный анион

То же самое можно сказать о следующих гетероциклах, содержащих по нескольку гетероатомов:

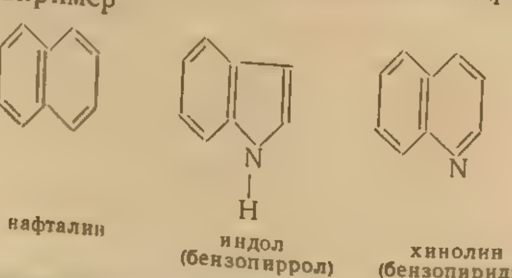


С бензолом изоэлектронны следующие ароматические гетероциклы:



Все описанные ароматические системы относятся к числу моноциклических. Кроме них, известно множество ароматических полициклических систем, состоящих из двух или большего числа конденсированных* моноциклов. К полициклическим системам можно непосредственно применять правило Хюккеля, хотя в более сложных случаях их следует предварительно расчленять на более простые составные подсистемы.

Однако на практике значительно проще судить об ароматичности полициклических систем, исходя из характера тех моноциклов, конденсацией которых они получены. Если эти моноциклы принадлежат к числу ароматических, то ароматической следует считать также соответствующую конденсированную полициклическую систему. Если только некоторые из конденсированных моноциклов ароматичны, то полициклическая система ароматична лишь в той части молекулы, которая образована этими моноциклами. Таким образом, можно получить множество полициклических ароматических систем путем конденсации бензольных циклов друг с другом или с другими ароматическими циклами, например



нафталин индол (бензопиррол) хинолин (бензопиридин) и т. д.

* Два цикла называются конденсированными, если они обладают двумя общими атомами, непосредственно связанными друг с другом.



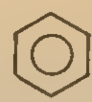
Бесконечную систему из конденсированных бензольных циклов представляет собой графит

Особый вид ароматических соединений представляют собой так называемые *сэндвичевые структуры*, важными представителями которых являются *металлоцены*, образованные из двух циклопентадиенильных анионов, между которыми расположен катион металла. В качестве примера приводим наиболее известное соединение такого типа — *ферроцен*

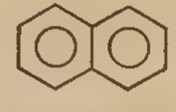


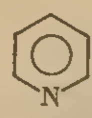
Для наиболее характерных и простых ароматических систем часто применяются формулы, в которых все π-электроны, участвующие в образовании ароматического цикла, изображаются посредством вписанной в цикл окружности, в центре которой при необходимости указан соответствующий знак и величина заряда. Приведем несколько примеров


циклопентадиенильный анион


бензол


тропилий-катион


нафталин



пиридин и т. д.

Такой способ написания формул менее принят для пятичленных гетероциклов. Обычно пишут, например

, а не

Естественно, что катионные или анионные ароматические циклы существуют только вместе с противоионами, т. е. в виде солей, например циклопентадиенила или тропилия.

В системах, состоящих из конденсированных циклов, например в случае нафталина, вписанную окружность не следует рассматривать как символ ароматического секстета электронов. Это просто знак принадлежности данного цикла к ароматической системе. При более строгом подходе следовало бы писать для нафталина так:



поскольку ароматичность присуща всей системе p-орбиталей с $4n+2$ электронами.

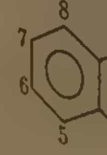
При конденсации циклопентадиенилового и тропилиевого циклов получается нейтральная бициклическая ароматическая система, известная под названием азулена



Понятие ароматичности не может быть очерчено столь отчетливо, как это кажется из приведенного изложения. С одной стороны, описанные модельные представления, основанные на методе МОХ, достаточно грубы. Не всегда из них можно делать однозначные выводы. Одна из причин этого в том, что не учитывается энергия взаимного отталкивания π-электронов, помещаемых на МО ароматической системы. С другой стороны, не учитывается влияние изменения электроотрицательности вследствие изоэлектронных замен атомов углерода при переходе к ароматическим гетероциклам. Эти недостатки в меньшей мере присущи более строгим расчетам по методу МО. Однако при этом в значительной мере теряется возможность использования простых и удобных модельных представлений, весьма важных с точки зрения непосредственного практического приложения.

В действительности существует постепенный переход от ароматических циклов к неароматическим. При этом определение точного содержания термина «ароматичность» оказывается не столь простым делом. Иногда делаются попытки связать понятие ароматичности только с химическими свойствами, полагая, что соответствующие особенности характерны только активированному состоянию. Такая точка зрения неверна в принципе, поскольку как раз при активации электронная структура ароматического цикла нарушается и теряет свою «ароматическую» специфику. Как будет показано ниже, главная особенность реакционной способности ароматических систем заключается именно в стремлении сохранить или восстановить энергетически выгодную электронную структуру исходного состояния.

По этой причине невозможно построить концепцию ароматичности, пренебрегая при этом энергетической стабилизацией. В рамках простой модели МОХ в качестве относительной меры энергетической стабилизации следовало бы принять ЭД в единицах β. Однако такие



сопоставления имеют только качественное значение, поскольку полученные таким образом значения ЭД могут существенно отличаться от значений энергии стабилизации, вычисленных исходя из экспериментальных данных.

При трактовке строения некоторых систем из конденсированных бензольных колец возникают определенные дополнительные трудности. Рассмотрим в качестве примера системы антрацена и фенантрена

антрацен фенантрен

В антрацене можно выделить цикл, состоящий из периферийных углеродных атомов, если пренебречь «несущественными» дополнительными связями, которые ниже отмечены пунктиром:

Расположив в этом цикле 14 π-электронов, мы убеждаемся в выполнении правила Хюккеля ($n=3$) и должны признать антрацен типичной ароматической системой, что может быть изображено следующим образом:

Однако к этой же молекуле можно подойти и с другой точки зрения, также пригодной для анализа проблемы ароматичности систем из конденсированных циклов. Можно рассматривать антрацен как два бензольных цикла, соединенных двумя мостиками —ĊH—, что изображено предельной структурой I:

I II

Поскольку структура I содержит два полностью ароматичных цикла, можно полагать, что ее вес достаточно велик и антрацен в соответствии с этим обладает частично свойствами бирадикала.

В принципе возможна предельная структура II с «длинной» связью в центральном цикле, также обеспечивающая неприкосновенность чисто бензольного характера двух крайних циклов.

Приведенные канонические структуры, в которых содержатся ароматические моноциклы, рассматриваемые с точки зрения моделей МО, вполне законны. Исходя из них легко прийти к выводу об особых электронных свойствах углеродных атомов в положениях 9 и 10 молекулы антрацена, в полном согласии с соответствующими экспериментальными данными.

Рассматривая фенантрен, можно прийти к заключению, что и в этом случае центральный цикл менее ароматичен, чем боковые, и связь между углеродными атомами в положениях 9 и 10 близка к двойной:

3
4 2
5 1
6
7 10
8 9

В случае наиболее характерных ароматических циклов использование описанных в предыдущем разделе стереохимических атомных моделей не совсем оправдано, поскольку ковалентные радиусы вдоль ароматических связей имеют особые значения, большие, чем для соответствующих двойных связей. В трех-, пяти- и семичленных циклах к этому добавляется «нестандартность» валентных углов. Поэтому наиболее удобно вводить различные ароматические циклы в качестве особых элементарных единиц в систему стереохимических моделей, сочетая их с обычными атомными моделями для неароматических участков молекулы.

8. КЛАССИФИКАЦИЯ ХИМИЧЕСКИХ СВЯЗЕЙ

Материал, изложенный выше, позволяет представить общую схему классификации химических связей, наиболее часто встречающихся в органических соединениях. Поскольку в качестве химической связи, согласно установившейся традиции, будут рассматриваться только локализованные взаимодействия между соседними атомами, то и приведенная классификация основана на моделях метода локализованных пар.

С точки зрения электронного характера и природы связи различают ионные связи и ковалентные σ- и π-связи. Так как могут существовать дробные связи, следует уточнить кратность связи, принимая ее равной единице для идеальной ковалентной σ- или π-связи и нулю, если связь отсутствует. В случае ионной связи лучше говорить не о кратности, а о степени или проценте ионности. В качестве условной нормировки можно принять, что сумма степени ионности и кратности данной ковалентной связи равна единице.

Особо следует выделить ковалентные σ- и π-связи, образованные по акцепторно-донорной схеме. Такие связи обычно называются *семиполярными*. Для них увеличение порядка ковалентной связи сопряжено с увеличением зарядов противоположного знака на соответствующих атомах, следовательно,— с увеличением степени ионности. Ус-

ловно можно принять, что для «идеальной» семиполярной связи степень ионности равна кратности данной ковалентной связи *.

Более детальная классификация связей может быть представлена следующей схемой.

1. **Неполярные σ-связи.** К ним относятся все симметричные σ-связи типа X—X, где X — идентичные структурные фрагменты. Можно считать, что порядок таких связей всегда равен единице. Примеры: H—H, C—C в CH_3—CH_3 и т. д.

2. **Ионные связи.** Обусловлены электростатическим притяжением между разноименными ионами: K^+Cl^-, $HCOO^-K^+$ и т. д.

3. **Полярные σ-связи.** Согласно сказанному выше, для таких связей можно принять, что они частично ковалентны, частично ионны, причем степень ионности равна разности между единицей и порядком ковалентной связи.

К этому типу относятся достаточно разные по своему характеру связи, поскольку возможен непрерывный переход от неполярной σ-связи к практически полностью ионной связи. В качестве примера связи с порядком, близким к единице, и соответственно с малой степенью ионности, укажем на связь C—H в предельных углеводородах. Существенно больше, но все же меньше 1/2, степень ионности связей $-\overset{|}{\underset{|}{C}}-Cl$, $-\dot{\underset{|}{C}}-O-$ и т. д. Высокой степенью ионности характеризуются связи $-\overset{|}{\underset{|}{C}}-K$, $-O-Mg-$ и т. д.

4. **Акцепторно-донорные σ-связи.** Характеризуются следующей схемой образования: $A + B\!:\, \rightarrow \overset{-}{A}-\overset{+}{B}$. Если как A, так и B электронейтральны, то возникает *семиполярная связь*, степень ионности которой можно принять равной ее порядку. Характерным примером служит $H_3\overset{-}{B}-\overset{+}{N}H_3$.

Можно допустить существование ряда акцепторно-донорных связей, характеризующихся низким порядком (слабые связи), например $-\underset{|}{N}\!: \cdots \overset{|}{\underset{|}{C}}=O$ и т. д. Такие связи рассматривают иногда как диполь-дипольные взаимодействия. Особенно важен частный случай, когда в качестве акцепторного центра выступает атом водорода, что приводит к образованию так называемых *водородных связей*. Акцепторные свойства атома водорода проявляются при условии, что удерживающая его ковалентная связь достаточно полярна, причем водород является положительным концом соответствующего диполя. Это реализуется в случаях, когда водород ковалентно связан с более электроотрицательным, чем углерод, элементом: азотом, кислородом или галогенами. При этом *s*-орбиталь атома водорода частично вакантна и может принять

* Следует отличать кратность данной, отдельно взятой ковалентной связи от суммарной кратности связей между двумя атомами, равной сумме кратностей всех соответствующих отдельных связей.

дополнительно некоторую долю от неподеленной электронной пары, за счет чего и образуется водородная связь:

$$-O-H\cdots:O\langle \qquad -O-H\cdots:O=C\langle \qquad -O-H\cdots:\bar{O}= \qquad -O-H\cdots:N\langle$$

$$-O-H\cdots:F- \qquad \rangle N-H\cdots:O\langle \qquad \rangle N-H\cdots:O=C\langle \qquad -N^{+}-H\cdots:O\langle$$

и т. д.

Различают межмолекулярные (*а*) и внутримолекулярные (*б*) водородные связи:

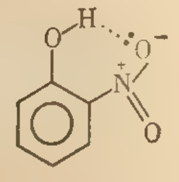
$$а)\ CH_3-O-H\cdots:O(H)-CH_3 \qquad (CH_3)_3N^{+}-H\cdots:OH_2$$

$$CH_3-C\begin{matrix}\nearrow O:\cdots H-O\searrow \\ \searrow O-H\cdots:O\nearrow\end{matrix}C-CH_3$$

б)

анион малеиновой кислоты

салициловый альдегид



о-нитрофенол

5. Полярные σ-связи в ионах. Если один из исходных компонентов (A или B) в схеме образования донорно-акцепторной связи A—B несет ионный заряд, а другой — нейтрален, то образующаяся σ-связь не может быть отнесена к типу семиполярных. В качестве конкретного примера укажем на связь N—H в NH_4^+. В ионе аммония все связи равноценны. Кроме того, в данном случае отсутствует дополнительная ионная составляющая, поскольку все атомы в какой-то мере заряжены положительно. В то же время нельзя считать эти σ-связи полностью симметричными и они, следовательно, должны обладать порядком, меньшим, чем единица.

Рассматриваемые связи относятся к типу полярных σ-связей с той лишь разницей, что степень их ионности равна нулю

$$-N^{+}\leftarrow H^{\delta+}$$

6. Неполярные π-связи. В отличие от неполярных σ-связей, неполярные π-связи могут иметь любой порядок в пределах от нуля до единицы. Это вытекает из возможности неполярного сопряжения в π-электронных системах. Можно условно выделить целочисленные π-связи в изолированных двойных и тройных связях, не участвующих в

каком-либо сопряжении, ароматические π-связи и частичные π-связи, обусловленные неполярным сопряжением между π-электронными системами.

7. **Полярные π-связи.** Аналогичны полярным σ-связям. К ним относятся все несимметричные π-связи, особенно между элементами с разной электроотрицательностью. Степень ионности таких связей равна разности между единицей и их порядком *. Этот тип связей уже рассматривался в качестве причины, обусловливающей принадлежность соответствующих заместителей к —R-типу.

8. **Акцепторно-донорные π-связи.** В предельном случае акцепторно-донорные π-связи представлены семиполярными π-связями:

$$H_2\overset{+}{N}=\overset{-}{B}H_2$$

Частичные акцепторно-донорные (а также полярные) π-связи встречаются в молекулах, в которых имеет место полярное сопряжение. Они уже рассматривались при обсуждении влияния полярного резонанса на электронную структуру.

Для предельных структур в соответствующих резонансных гибридах классификация существенно упрощается. Придерживаясь концепции о целочисленности связей, достаточно ввести следующие типы: ковалентные σ- и π-связи, семиполярные σ- и π-связи, ионные связи и, наконец, отсутствие связи.

9. НЕКОТОРЫЕ МЕТОДОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ

В начале 50-х годов теория резонанса была подвергнута резкой критике и отвергнута как «методологически порочная» и «идеалистическая». Та же оценка была распространена на концепцию мезомерии. Поскольку в настоящем пособии широко используются резонансные представления, то этот вопрос требует особого рассмотрения.

Следует отметить, что в ходе критики теории резонанса были подчеркнуты некоторые слабые места, действительно встречающиеся в тех или иных вариантах изложения этой концепции. В основном их можно свести к следующим положениям.

1. Не следует абсолютизировать резонансные модели как единственно возможные или хотя бы наилучшие. Не менее оправданы модели, не приводящие к понятию резонанса между предельными структурами.

2. Если в некоторых работах так или иначе допускалось отождествление предельных резонансных структур с электронными изомерами, то этим самым вводилось недопустимое противоречие с основами квантовой механики. Однако это не означает, что указанные предельные структуры не могут соответствовать возбужденным состояниям соответствующей молекулы.

3. Теория резонанса не может считаться самостоятельной теорией в строгом смысле этого слова, а представляет собой один из возможных методов приближенного отражения электронного строения молекул. Поэтому речь идет не столько о принципиальных проблемах, сколько об удобстве разных способов выражения одной и той же сущности.

В некоторых частных случаях резонансный метод неудобен для изображения полного электронного строения молекул, поскольку для этого требовалось бы выписать десятки или даже сотни предельных структур.

4. Сам термин «резонанс» не вполне удачен.

---

* Еще раз подчеркнем, что таким сопоставлениям нельзя придавать количественного значения. Это только условная качественная модель, полезная по меньшей мере в начальный период ознакомления с теоретическими основами органической химии.

Эти положения учтены при рассмотрении предыдущего материала.

Однако нет никаких оснований считать резонансный метод неприемлемым. Как уже было показано выше, даже такие разные по своему подходу приближения, как метод валентных связей и метод МО—ЛКАО, приводят в ряде случаев к одинаковой или близкой картине электронного строения. Сопоставляя метод резонанса с методом единых электронных структурных формул, легко понять, что по своей сущности оба они тождественны друг другу, как два различных варианта изложения метода валентных связей (классической теории строения) с поправками, учитывающими нецелочисленную кратность связей.

Что же касается «методологической порочности» и «идеализма» теории резонанса, то такая постановка вопроса связана с недопониманием некоторых существенных положений научной методологии, касающихся применения модельных представлений в науке.

Под моделью в самом общем смысле этого термина понимается некая материальная или логическая конструкция (последовательность, структура), изучение которой может дать информацию о реально существующем или гипотетическом объекте познания. Сущность любого научного исследования сводится к двум основным аспектам: создание новых моделей и проверка их истинности — степени изоморфности к объекту познания.

Принципы научной методологии не накладывают никаких жестких ограничений на характер создаваемых моделей, хотя и желательно, чтобы они не содержали логических противоречий. Зато при проверке истинности этих моделей признается в конечном счете лишь один единственный критерий — степень соответствия экспериментальным данным. Предпочтение должно отдаваться той модели (гипотезе, теории), которая позволяет описать большее количество экспериментальных данных при минимальном числе исходных посылок.

Методологически несостоятельными или идеалистическими следует считать только такие гипотезы и теории, которые в принципе не предполагают или исключают строгую экспериментальную проверку, основываясь на каких-то других критериях истинности. Это важно подчеркнуть, чтобы не путать методологическую несостоятельность той или иной концепции со степенью ее достоверности, устанавливаемой на основе экспериментальной проверки. В этом аспекте ложная гипотеза становится идеалистической только в том случае, если ее истинность провозглашается абсолютно независимой от результатов экспериментальной проверки.

Таким образом, теория резонанса является обычным для науки модельным построением, поскольку она создана в целях обобщения и предсказания экспериментальных данных. Поэтому ее никак нельзя считать идеалистической даже в том случае, если бы экспериментальная проверка показала ее полную ложность.

На самом деле резонансные модели оказываются в достаточной мере изоморфными с изображаемыми объектами, будучи удобными и легко доступными средствами отображения электронного строения молекул. Их использование особенно полезно при первоначальном знакомстве с основами органической химии, поскольку для получения верного результата достаточно владеть простыми правилами классической теории строения.

Глава III

ОСНОВЫ КОНФОРМАЦИОННОГО АНАЛИЗА

1. КОНФОРМАЦИИ В СИСТЕМАХ С ОТКРЫТОЙ ЦЕПЬЮ

В соответствии с классической теорией строения вращение вокруг одиночной связи ничем не ограничено. В действительности же при этом меняются расстояния между валентно несвязанными атомами. Если эти расстояния не слишком велики, то будет меняться также потенциальная энергия, обусловленная наличием сил отталкивания между такими ато-

мами. При их удалении друг от друга соответствующий уровень потенциальной энергии понижается, и наоборот.

Вращение вокруг σ-связи между двумя атомами в первом валентном состоянии сопряжено с изменением потенциальной энергии отталкивания, в первую очередь между атомами и группами, непосредственно связанными с указанными атомами (1—4-отталкивание). На плоскости соответствующее пространственное расположение атомов может

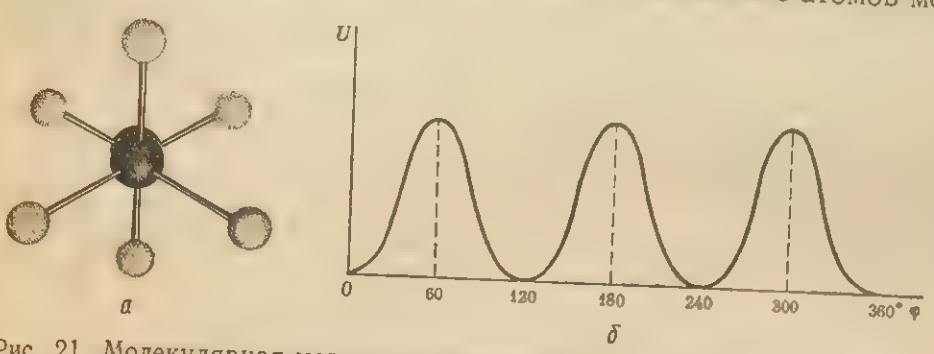


Рис. 21. Молекулярная модель *гош*-конформации молекул типа $X_3C—CX_3$ (*а*) и соответствующая зависимость потенциальной энергии от угла поворота φ вокруг центральной σ-связи

быть представлено проекционными формулами, в которых ось соответствующей σ-связи расположена перпендикулярно плоскости изображения. При этом атомы, связанные посредством σ-связи, проецируются в одну точку на плоскости и один из них заслоняет второй (рис. 21, *а*). В случае молекулы $X_3C—CX_3$, где через X обозначены любые заместители, такая проекция выглядит следующим образом:

X X X X X X **или** X X X X X X

а б

Атом углерода, расположенный впереди, изображен условно точкой, дальний атом углерода — кружком.

Относительное расположение заместителей, связанных с разными атомами углерода, меняется при вращении вокруг соединяющей их σ-связи. При этом возможны два предельных случая — *скошенное* и *заслоненное* положения заместителей X относительно друг друга. Скошенное положение *а* соответствует максимальным, заслоненное *б* — минимальным расстояниям между ближайшими заместителями у атомов углерода, соединенных σ-связью. Следовательно, в состоянии *а* потенциальная энергия соответствующего отталкивания минимальна, в состоянии *б* — максимальна.

Кривая зависимости потенциальной энергии от φ — угла вращения вокруг σ-связи — изображена на рис. 21, *б*. Как видно, при обороте

на 360° встречается три энергетических минимума и три потенциальных барьера. Рассматриваемая молекула находится в каждый данный момент в состоянии, соответствующем одному из указанных минимумов, и способна перейти в один из соседних минимумов только после приобретения энергии активации, необходимой для преодоления барьера. Наиболее вероятные значения φ (0, 120 и 240°) соответствуют энергетически устойчивым состояниям, которые называются *конформациями*. Соединение типа $X_3C—CX_3$ характеризуется тремя вырожденными энергетически равноценными конформациями типа *a*.

Если два соседних атома углерода в первом валентном состоянии соединены с разными заместителями, различные конформации уже не являются энергетически равноценными. В качестве простейшего примера можно привести молекулу бутана $CH_3CH_2CH_2CH_3$. Три конформации этой молекулы, обусловленные вращением вокруг центральной связи С—С, следующие:

транс- (*t*-) правая *гош*- (g_r) левая *гош*- (g_l)

Соответствующий график зависимости потенциальной энергии молекулы от угла вращения приведен на рис. 22. Значение φ=0 соответствует *транс*-конформации. Поскольку потенциальная энергия отталкивания зависит от характера отталкивающихся групп, все конформации бутана энергетически не равноценны. Наиболее низкий уровень

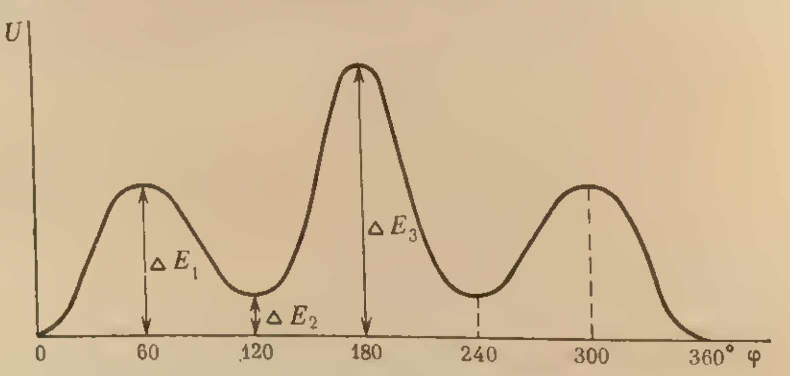


Рис. 22. Зависимость потенциальной энергии от угла поворота вокруг центральной σ-связи в бутане $CH_3CH_2CH_2CH_3$. φ=0° (360°) для *транс*-конформации

потенциальной энергии соответствует *транс*-конформации (два Н—Н- и четыре Н—CH_3-отталкивания). Уровень потенциальной энергии обеих *гош*-конформаций (три Н—Н-, два Н—CH_3- и одно CH_3—CH_3-отталкивание) выше на величину ΔE_2. Различна высота также потенциальных барьеров для переходов *транс*—*гош* и *гош*—*гош* (ΔE_1 и ΔE_3

соответственно). По существующим данным $\Delta E_1=3300$, $\Delta E_2=800$ и $\Delta E_3=4000$—6100 *кал/моль*.

Для этана CH_3—CH_3 высота потенциального барьера между вырожденными конформациями равна 3000 *кал/моль*. Из этого следует, что при 300° K в среднем только одно из 160 вращательных колебаний около конформационного энергетического минимума сопряжено с перескоком через потенциальный барьер. Следовательно, даже в самом благоприятном случае (наиболее низкий барьер) мы имеем дело не со свободным, а с заторможенным вращением вокруг δ-связи.

При понижении температуры частота преодоления барьера падает до тех пор, пока взаимные переходы между различными конформациями становятся пренебрежимо редкими. Поэтому при достаточно низких температурах различные конформации становятся изомерами и можно говорить об *изомерах вращения*.

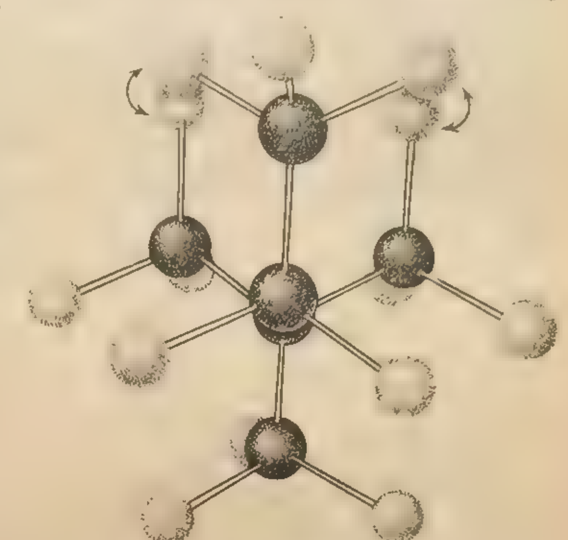


Рис. 23. Молекулярная модель 2,2-диметилбутана CH_3—CH_2—$C(CH_3)_2$—CH_3, рассматриваемая вдоль центральной σ-связи. Видны неизбежные 1—6-отталкивания (обозначены стрелками) атомов водорода метильных групп, расположенных в *гош*-положениях относительно друг друга

При комнатной температуре, когда скорости взаимных превращений различных конформаций очень велики, между ними существует определенное равновесие. При этом концентрации различных конформаций (*конформеров*, или *ротамеров*) далеко не равны друг другу — чем стабильнее конформер, тем выше его концентрация. Например, при 300 °K бутан на 2/3 представлен *транс*-конформером и только 1/3 остается на долю обоих *гош*-конформеров.

Рассмотренные примеры относятся к наиболее простым из возможных конформационных вариантов. В случае более длинных углеродных цепей вращение вокруг каждой σ-связи, соединяющей два углеродных атома в первом валентном состоянии, сопряжено с появлением трех конформационных состояний (включая вырожденные). Если в молекуле n таких σ-связей, возможно существование 3^n конформационных состояний. При этом часть из них характеризуется не только отталкиваниями между группами, расположенными у соседних атомов углерода (1—4-отталкивания), но и отталкиваниями между более удаленными группами (1—5- и 1—6-отталкивания), соответствующими существенно более высоким значениям потенциальной энергии

Конформационные отталкивания типа 1—6 между водородными атомами имеют место, если связь C—C в неразветвленной цепи характеризуется конформационным состоянием g_r или g_l. Если же углерод-

ный скелет достаточно разветвлен, такие отталкивания становятся неизбежными независимо от углов поворота вокруг σ-связей. На рис. 23 приведена фотография молекулярной модели $CH_3CH_2C(CH_3)_3$, иллюстрирующая это положение.

2. КОНФОРМАЦИИ В ЦИКЛИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

Даже частичное вращение вокруг σ-связей невозможно в жестких циклах: трех-, четырех- и пятичленных. Такие циклы характеризуются наличием только одного конформера.

Начиная от шестичленных циклов, составленных из атомов в первом валентном состоянии, мы имеем дело с неплоскими пространственными образованиями, для которых возможны различные конформационные состояния Это видно уже на примере простейшего шестичленного цикла — циклогексана, который может существовать в виде двух конформеров

«кресло» или Z-конформация «ванна» или С-конформация

Их проекционные формулы выглядят следующим образом:

Z-конформация С-конформация

В случае Z-конформации взаимное расположение атомов водорода, связанных с соседними атомами углерода, соответствует минимуму конформационного отталкивания. Для С-конформации такое положение невозможно для атомов водорода у двух С—С-связей, изображенных на проекции, и атомы водорода вынуждены располагаться в заслоненных положениях, соответствующих вершине энергетического барьера вращения вокруг σ-связи. Поэтому С-конформация циклогексана характеризуется более высоким энергетическим уровнем, чем Z-конформация. Соответствующая разность энергий должна составлять примерно удвоенную величину потенциального барьера вращения этана — 6000 *кал/моль.* Этим обусловлена значительно бóльшая стабильность Z-конформации и при 300 °К в виде С-конформера встречается только одна молекула циклогексана из 28 000.

Рассматривая проекционную формулу, или еще лучше, молекулярную модель (рис. 24) Z-конформера циклогексана, легко заметить, что все ее шесть атомов углерода находятся в идентичных положениях, в то время как положение связей С—Н (или С—X, если вместо водорода присутствует заместитель X) различно. Шесть связей направлены перпендикулярно (три «вверх» и три «вниз») двум параллельным плоскостям, в которых расположены (по три в каждой) атомы углерода. Эти

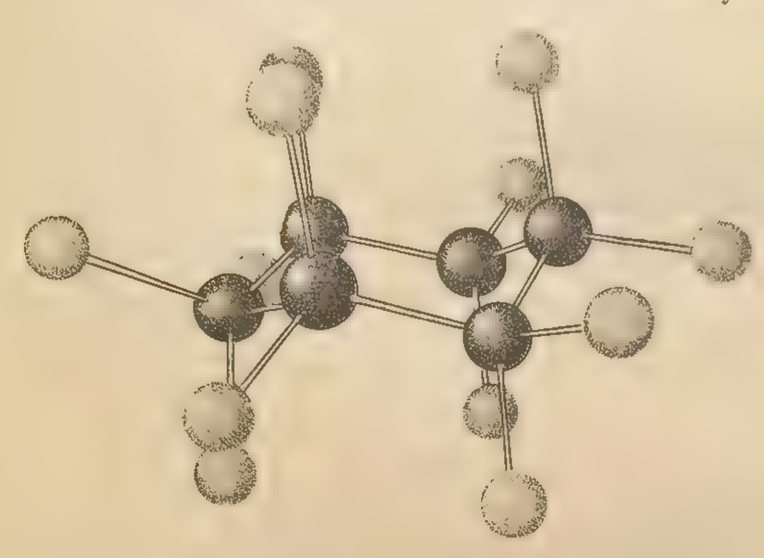


Рис. 24. Молекулярная модель Z-конформации циклогексана. Видна разная ориентация аксиальных и экваториальных атомов водорода

положения называются *аксиальными*. Остальные шесть связей С—Н (или С—X) направлены под небольшим углом к указанным плоскостям. Эти положения называются *экваториальными*.

Если в циклогексане водород замещается каким-либо заместителем, для него энергетически более выгодным оказывается экваториальное положение, поскольку в аксиальном положении имеется дополнительное конформационное отталкивание от остальных аксиальных заместителей (или атомов водорода).

3. СТЕРИЧЕСКИЕ ПРЕПЯТСТВИЯ СВОБОДНОМУ ВРАЩЕНИЮ

В некоторых системах свободное вращение вокруг σ-связи может быть сопряжено с таким сближением несвязанных заместителей, которое недопустимо, если исходить из соответствующих значений ван-дер-ваальсовых радиусов. В этих случаях свободное вращение невозможно и соответствующие конформеры представляют собой обычные изомеры, которые могут быть разделены. Характерными примерами такого положения служат 2,2′-дизамещенные и 2,2′,6,6′-тетразаме-

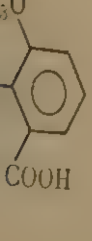
щенные бифенилы

Если заместители X достаточно велики по объему, то свободное вращение вокруг σ-связи, соединяющей два ароматических цикла, становится невозможным, и эти циклы располагаются в перпендикулярных плоскостях, т. е. имеются два конформера, отличающиеся друг от друга поворотом вокруг оси σ-связи на 180°. Если эти конформеры не идентичны, то они являются изомерами. Интересны случаи, когда такие стерические препятствия свободному вращению обусловливают появление оптической изомерии. Так, соединения I и II относятся друг к другу как оптические антиподы (легко проверить отсутствие молекулярной симметрии)

Поскольку в результате стерических препятствий свободному вращению они не могут превращаться друг в друга, такие оптические антиподы могут быть выделены в чистом виде.

Стерические препятствия свободному вращению могут одновременно выступать в качестве стерических препятствий резонансному взаимодействию (сопряжению). Так, в приведенных примерах сопряжение между двумя бензольными циклами невозможно, поскольку оба цикла располагаются в перпендикулярных плоскостях и требование копланарности не может быть соблюдено. Также невозможно полярное сопряжение между группой — $N(CH_3)_2$ и π-электронной системой ароматического цикла в соединении

поскольку два заместителя CH_3 в орто-положениях препятствуют расположению заместителя $-N(CH_3)_2$ в плоскости цикла.



Глава IV

КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА СВОЙСТВ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ

ИНДУКЦИОННЫЕ, РЕЗОНАНСНЫЕ И СТЕРИЧЕСКИЕ ПОСТОЯННЫЕ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ

Выше было рассмотрено взаимодействие между отдельными структурными фрагментами (заместителями) в молекуле. Мы видели, что в современной органической химии существуют представления о нескольких возможных механизмах такого взаимодействия: индукционном, стерическом и резонансном. Общее взаимодействие может рассматриваться как аддитивно складывающееся из перечисленных составляющих.

Исходя из определения взаимодействия как причины отклонения энергии (или свободной энергии) рассматриваемой молекулы от соответствующего аддитивного значения, разработан очень простой способ количественной оценки этих составляющих: энергия (или свободная энергия) взаимодействия данного типа между двумя заместителями, т. е. соответствующее отклонение от аддитивности, пропорциональна произведению двух величин, являющихся характерными постоянными этих заместителей и не зависящих от партнера по взаимодействию *. Эти постоянные принято именовать *постоянными заместителей*. В соответствии с возможными механизмами взаимодействия существуют индукционные, резонансные и стерические постоянные заместителей.

Индукционные постоянные заместителей являются количественной мерой их эффективной электроотрицательности. Для нециклических заместителей используются две эквивалентные шкалы индукционных постоянных, обозначаемых через σ^* и σ_I соответственно. Между ними существует пропорциональная зависимость: $\sigma^* = 6{,}2\ \sigma_I$.

Чем более электроотрицателен заместитель, тем большее положительное значение имеет σ^* (σ_I).

При построении шкалы индукционных постоянных величина σ^* для CH_3— приравнена к нулю. Это означает, что упомянутый заместитель избран в качестве *стандартного* (начало отсчета). В шкале σ_I в качестве стандартного заместителя ($\sigma_I = 1$) выбран H—.

Из экспериментальных данных следует, что индукционные постоянные водорода и всех насыщенных углеводородных заместителей, содержащих углеродные атомы только в первом валентном состоянии, представляют собой обособленную шкалу, которая при строгом подходе не является единым целым с совокупностью величин σ^* для всех остальных заместителей. Правда, при решении практических задач этим часто можно пренебречь.

---

* Это положение может быть обосновано, однако рассмотрение вывода соответствующих уравнений выходит за пределы предмета этого пособия.

Величины σ^* для насыщенных углеводородных заместителей могут быть рассчитаны исходя из четырех постоянных по формуле

$$\sigma^*_{X_1X_2X_3C-} = \sigma^*_{(CH_3)_3C-} + Z^*_C\,(\sigma^*_{X_1} + \sigma^*_{X_2} + \sigma^*_{X_3}),$$

где $\sigma^*_{(CH_3)_3C-} = -0{,}300$; $Z^*_C = 0{,}204$ (величина Z^*_C характеризует способность атома углерода к передаче индукционного взаимодействия — индукционная проводимость атома углерода). Необходимо также знать величины $\sigma^*_{H-} = +0{,}490$ и $\sigma^*_{CH_3} = 0$[1].

Для остальных электроотрицательных заместителей, характеризующихся положительными значениями σ^*, последние могут быть вычислены по формуле

$$\sigma^*_{X_1X_2X_3C-} = Z^*_C\,(\sigma^*_{X_1} + \sigma^*_{X_2} + \sigma^*_{X_3}).$$

В этом случае $Z^*_C = 0{,}39$ и $\sigma_{CH_3} = 0$.

Формула для водорода и насыщенных углеводородных заместителей содержит свободный член, равный $-0{,}300$ и Z^*_C для них имеет другое значение, чем для электроотрицательных заместителей. Поэтому эквивалентность σ^*- и σ_1-шкал индукционных постоянных не распространяется, строго говоря, на водород и насыщенные углеводородные заместители.

Кроме того, величина Z^*_C во второй формуле не строго постоянна. Однако в достаточно хорошем приближении этим обстоятельством можно пренебречь.

Значения σ^* для наиболее важных заместителей приведены в табл. 2.

Наряду с величинами $\sigma^*(\sigma_I)$ существует отдельная шкала индукционных постоянных, характеризующих эффективные электроотрицательности мета- и пара-замещенных фенилов

m-$X-C_6H_4-$ и $X-C_6H_4-$

Эти постоянные обозначаются через σ^0. В качестве стандартного заместителя избран незамещенный фенил C_6H_5- (C_6H_5-), для которого $\sigma^0 = 0{,}00$. Численные значения σ^0 также приведены в табл. 2. Более положительному значению σ^0 соответствует бóльшая эффективная электроотрицательность.

Резонансные постоянные заместителей характеризуют их способность к полярному сопряжению. В соответствии с подразделением заместителей на типы $+R$ и $-R$ имеются и две независимые шкалы ре-

[1] Если насыщенный углеводородный заместитель X не является атомом H или группой CH_3, то он может быть представлен в виде $X_1X_2X_3C$ (где X_1, X_2, X_3 — атомы водорода или углеводородные заместители), что позволяет повторно применить приведенную формулу, причем эту операцию повторяют до тех пор, пока в скобках остаются значения σ^* только для H или CH_3.

Таблица 2

Индукционные и резонансные постоянные некоторых заместителей

Заместитель X	σ^*	σ^0 мета-	σ^0 пара-	σ_R^-	σ_R^+
H—	0,490	0,00	0,00	0,00	0,00
CH_3—	0,000	—0,07	—0,15	—	—0,17
C_2H_5—	—0,100	—0,07	—	—	(—0,17)
$(CH_3)_2CH$—	—0,190	—	—	—	(—0,16)
$(CH_3)_3C$—	—0,300	—	—	—	(—0,07)
$CH_2=CH$—	0,59	—	—	—	—
$CH_3—CH=CH$—	0,34	—	—	—	—
$HC\equiv C$—	2,0	—	—	—	—
$CH_3—C\equiv C$—	1,30	—	—	—	—
C_6H_5—	0,600	0,06	0,00	—	—0,19
F—	3,10	0,35	0,17	—	—0,24
Cl—	2,68	0,38	0,27	—	—0,15
Br—	2,63	0,38	0,26	—	—0,11
I—	2,22	0,35	0,27	—	—0,13
Cl_2HC—	1,93	0,18	0,21	—	—
Cl_3C—	2,61	0,41	0,45	0,18	—
F_3C—	2,49	0,43	0,54	0,24	—
HO—	1,31	0,13	—0,12	—	—0,80
CH_3O—	1,67	0,06	—0,16	—	—0,64
C_6H_5O—	2,24	—	—	—	—
$CH_3—C(=O)$—	1,67	0,34	0,46	0,37	—
$RO—C(=O)$—, $HO—C(=O)$—	1,75	0,36	0,46	—	—
H_2N—	0,72	—0,13	—0,37	—	—1,0
$(CH_3)_2N$—	(1,1)[1]	—0,15	—0,44	—	—1,36
$N\equiv C$—	3,25	0,62	0,69	0,34	—
O_2N—	3,53	0,70	0,82	0,44	—
HS—	1,52	—	—	—	—
CH_3S—	1,44	—	—	—	—

[1] В скобках приведены приближенные значения.

зонансных постоянных, обозначаемых соответственно через σ_R^+ и σ_R^-. Величины σ_R^+ выражают донорные свойства $+R$-заместителей. Все они меньше нуля и их абсолютные значения возрастают по мере роста электродонорных свойств. Постоянные σ_R^- характеризуют акцепторные свойства — R-заместителей. Они представлены положительными числами, увеличивающимися по мере роста акцепторности. В качестве естественного стандартного заместителя выбран водород. Численные значения этих постоянных также приведены в табл. 2.

Способность заместителей к стерическому взаимодействию характеризуется *стерическими постоянными* E_s^{0*}. Чем больше способность данного заместителя к стерическому взаимодействию, тем более отрицательной величиной является соответствующая E_s^0. В качестве стандартного заместителя выбран CH_3—. Величины E_s^0 для некоторых заместителей приведены в табл. 3.

Таблица 3

Стерические постоянные некоторых заместителей

Заместитель	E_s^0	Заместитель	E_s^0
H—	0,25		−0,46
CH_3—	0,00		−0,91
C_2H_5—	−0,27		−1,19
C_3H_7—	−0,56	—CH_2—	−1,18
C_4H_9—	−0,59	FCH_2—	−0,46
C_5H_{11}—	−0,60	$ClCH_2$—	−0,57
C_8H_{17}—	−0,53	$BrCH_2$—	−0,60
$(CH_3)_2CH$—	−0,85	ICH_2—	−0,70
$(CH_3)_2CHCH_2$—	−1,13	$ClCH_2CH_2$—	−1,10
$(CH_3)_2CHCH_2CH_2$—	−0,55	F_2CH—	−1,33
$(C_2H_5)_2CH$—	−2,38	Cl_2CH—	−2,20
$(C_3H_7)_2CH$—	−2,51	Br_2CH—	−2,52
$(CH_3)_3C$—	−2,14	F_3C—	−2,15
$(C_2H_5)_3C$—	−4,4	Cl_3C—	−3,05
C_6H_5—	0,25	Br_3C—	−3,42
$C_6H_5CH_2$—	−0,71	CH_3OCH_2—	−0,52
$C_6H_5CH_2CH_2$—	−0,58	$CH_3OCH_2CH_2$—	−0,97
$C_6H_5CH_2CH_2CH_2$—	−0,65	$C_6H_5OCH_2$—	−0,66
$(C_6H_5)_2CH$—	−2,42	CH_3SCH_2—	−0,77

* Имеется три шкалы стерических постоянных. Первоначальная шкала, обозначаемая через E_s, не освобождена от гиперконъюгационной составляющей и поэтому не отражает только стерические свойства заместителей. Величина E_s^0 вычислена из E_s, но с учетом гиперконъюгации при участии как C—H-, так и с C—C-связей. Существует еще шкала E_s^c, полученная из E путем вычета гиперконъюгационной составляющей только для C—H-связей.

Часть II

ОСНОВЫ КЛАССИФИКАЦИИ И НОМЕНКЛАТУРЫ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Глава V

КЛАССИФИКАЦИЯ (СИСТЕМАТИКА) ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

1. ОБЩИЕ ПРИНЦИПЫ

Основу классификации органических соединений составляет теория строения молекул. Систематическая классификация служит в свою очередь фундаментом номенклатурных правил, позволяющих дать название любому соединению, исходя из соответствующей классической структурной формулы.

С точки зрения систематики структура органических соединений характеризуется двумя важнейшими особенностями: строением углеродного скелета и природой, числом и положением функциональных групп. Исходя из строения углеродного скелета всевозможные органические соединения можно разбить на определенные группы, охватывающие соединения с аналогичной структурой. Так, все органические соединения можно разделить на соединения с открытой углеродной цепью (*алифатические*, или *ациклические*) и на *циклические*. Последние в свою очередь подразделяются на карбоциклические, в которых циклы состоят только из атомов углерода, и *гетероциклические*, у которых в состав циклов входят, кроме углерода, атомы других элементов (гетероатомы). С точки зрения классификации соединений нецелесообразно выделять из гетероциклов углеродный скелет. Удобнее рассматривать их как целостные образования.

Если использовать все свободные σ-орбитали какого-либо углеродного скелета для образования связей с атомами водорода, получаются соединения, состоящие только из углерода и водорода — *углеводороды*. Из этого следует, что классификация углеродных скелетов совпадает с классификацией углеводородов.

Аналогично можно поступить и с циклическими скелетами, содержащими гетероатомы. Получаются гетероциклические соединения, в которых все валентности, не использованные для образования циклов,

насыщены атомами водорода. Совместно с углеводородами такие гетероциклы составляют совокупность соединений, которые можно условно назвать *скелетоводородами* *. Классификация скелетоводородов является основой всей системы соединений, рассматриваемых в органической химии.

В каждом скелетоводороде можно заменить один или несколько атомов водорода какими-либо одновалентными структурными фрагментами. Такая операция называется *замещением*, а соответствующие структурные фрагменты — *заместителями*. Аналогично можно в молекулах двух одинаковых или разных скелетоводородов или в одной молекуле скелетоводорода заместить два водородных атома двухвалентным заместителем и т. д. Если водородные атомы принадлежат двум разным атомам углерода одного и того же скелетоводорода, возникает новый цикл. По этой причине классификация гетероциклических соединений по меньшей мере частично перекрывается приводимой ниже классификацией, основанной на природе заместителей — функциональных групп.

Неуглеводородные одно- или многовалентные заместители называются *функциональными группами* (иногда просто *функциями*). Замещая атомы водорода на функциональные группы, из каждого скелетоводорода можно получить ряд функциональных производных, имеющих свою классификацию. Основой классификации служит в первую очередь характер функциональной группы, так как каждой из них соответствует определенный класс соединений. Кроме того, различают *моно-* и *полифункциональные производные*. Молекула монофункционального производного содержит одну функциональную группу, а полифункционального — несколько групп. Классификация монофункциональных производных служит основой для общей классификации по признаку функциональных групп.

Молекулы соединений со *смешанными функциями* содержат несколько разных функциональных групп.

Для определения места, занимаемого каждым конкретным соединением в общей системе, необходимо указать как тот скелетоводород, производным которого оно является, так и все функциональные группы, выступающие в качестве заместителей. Следовательно, классификация органических соединений сводится к использованию двух классификационных признаков — характера соответствующего скелетоводорода и природы и числа функциональных групп.

В качестве простейшего скелетоводорода можно принять молекулу водорода. Заменяя один или оба атома водорода в молекуле H_2 функциональными группами, получают простейшие, чаще всего неорганические представители того или иного класса функциональных производных. Такой подход приводит к стиранию границы между органическими и неорганическими соединениями и все структуры с ковалентными

---

* Это не общепринятый термин. Он введен в настоящее руководство с единственной целью — облегчить изложение основных принципов классификации и номенклатуры органических соединений.

связями объединяются в единую систему. С практической точки зрения это важно при использовании постоянных заместителей, рассмотренных в гл. IV. Следует подчеркнуть, что такое единство не является формальным. Наоборот, формальной условностью следует считать выделение соединений углерода из числа всех соединений с ковалентными связями.

Из сказанного следует, что классификация скелетоводородов, с одной стороны, и функциональных производных, с другой стороны — это две независимые системы.

2. КЛАССИФИКАЦИЯ СКЕЛЕТОВОДОРОДОВ

Все скелетоводороды можно подразделить на углеводороды и гетероциклы. Углеводороды подразделяются в свою очередь на *алифатические* (с открытой цепью) и *циклические*. Циклические углеводороды представлены двумя типами: *неароматические*, или *алициклические*, и *ароматические*. Кроме того, существуют углеводороды смешанного характера, молекулы которых содержат как циклические (алициклические или ароматические), так и алифатические фрагменты.

Гетероциклы также подразделяются на ароматические и неароматические. Неароматические гетероциклы могут сочетаться как друг с другом, так и с алифатическими, алициклическими и ароматическими углеводородными участками молекулы.

Алифатические, алициклические углеводороды и неароматические гетероциклы можно разбить на группы по признаку валентного состояния атомов углерода. Соединения, содержащие только углеродные атомы в первом валентном состоянии (sp^3), называются *насыщенными*. Если же неароматический скелетоводород содержит углероды во втором или третьем валентных состояниях (sp^2 или sp), т. е. содержит двойные или тройные связи, то он входит в группу ненасыщенных соединений.

Дальнейшая детализация этой классификационной схемы приводится одновременно с рассмотрением номенклатуры соответствующих скелетоводородов.

3. КЛАССИФИКАЦИЯ ПО ПРИЗНАКУ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП

Любой функциональной группе —X соответствует определенный класс соединений R—X, где R— остаток скелетоводорода, полученный из него удалением атома водорода. Важнейшие функциональные группы и названия соответствующих классов соединений, а также приставки и окончания, используемые для образования систематических названий функциональных производных, приведены в табл. 4.

Таблица 4

Важнейшие функциональные группы и соответствующие им приставки и окончания, используемые в систематической номенклатуре

Структурная формула функциональной группы X	Название функциональной группы	Название класса соединений RX	Номенклатурная приставка	Номенклатурное окончание
$-F$	Фтор	Фториды	Фторо-(фтор-) *	—
$-Cl$	Хлор	Хлориды	Хлоро-(хлор-) *	—
$-Br$	Бром	Бромиды	Бромо-(бром-) *	—
$-I$	Иод	Иодиды	Иодо-(иод-) *	—
$-OH$	Гидроксильная	Спирты, фенолы	Гидрокси-	ол
$-OR$	Алкокси-	Простые эфиры	Алкокси- (например, метокси- и т. д.)	—
$-O-$	Эпокси-	Окиси (циклические простые эфиры)	Эпокси-	—
$-\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}-$	Карбонильная	Альдегиды ($R\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}H$)	Оксо-	-ал
		Кетоны ($R\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}R'$)	Оксо-	-он
$-O-OH$	Гидропероксидная	Гидроперекиси	Перокси-	—
$-O-OR$	Алкилпероксидная	Перекиси	Пералкокси- (например, перметокси)	—
$-\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}-OH$	Карбоксильная	Карбоксильные кислоты (карбоновые кислоты)	Карбокси-	-овая кислота (-карбоксильная кислота или -карбоновая кислота) *
$-\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}-O-$	Сложноэфирная	Сложные эфиры ($R\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}OR'$)	—	—
$-\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}-OR$	Карбалкокси-		Карбоналкокси	
$-\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}\ O-OH$	Карбогидропероксидная	Гидроперекиси кислот	[illegible]	[illegible]
$-\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}\ O-O$	Карбопероксидная	Перекиси кислот	—	

$-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-OH$	Карбогидропероксидная	Гидроперекиси кислот	Карбогидроперокси-	-перкислота, перкарбоксильная кислота (-перкарбоновая кислота)
$-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-O-$	Карбопероксидная	Перекиси кислот	—	—
$-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$	Ангидридная	Ангидриды кислот	—	—
$-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-F(Cl, Br, I)$	Карбонилфторидная (-хлоридная, -бромидная, -иодидная)	Фтор, хлор-, бром-, иодангидриды карбоксильных кислот	—	-оилфторид (-хлорид, -бромид- -иодид), карбонилфторид, (-хлорид, -бромид, -иодид)
$-NH_2$	Амино-	Первичные амины	Амино-	-амин **
$-NH-$	Имино-	Вторичные амины		-амин **
$-NHR$	Алкиламино		Алкиламино- (метиламино и т. д.)	—
$-\overset{\|}{N}-$	—	Третичные амины	—	-амин **
$-NR_2$	Диалкиламино		Диалкиламино-	—
$-NR_3^+$	Триалкиламмониевая	Четвертичные аммониевые ионы	Триалкиламмоний-	-
$-NHOH$	Гидроксиламино-	Гидроксиламины	Гидроксиламино-	-гидроксиламин **
$-NH-NH_2$	Гидразино-	Замещенные гидразины	Гидразино-	-гидразин **
$-NH-NH-$	Гидразо-	—	Гидразо-	
$-N=N-$	Азо-	Азосоединения	Азо-	—
$-\overset{H}{\overset{\|}{C}}=NH$	Алдимино-	Алдимины	—	-алимин
$-\overset{\|}{C}=NH$	Кетимино-	Кетимины	—	-онимин

Продолжение табл. 4

Структурная формула функциональной группы X	Название функциональной группы	Название класса соединений RX	Номенклатурная приставка	Номенклатурное окончание
$-\overset{H}{\overset{\vert}{C}}=NOH$	—	Алдоксимы	—	-алоксим
$-\overset{\vert}{C}=NOH$	—	Кетоксимы	—	-оноксим
$-\overset{O^-}{\overset{\vert}{N}}\overset{+}{=}N-$	Азокси-	Азоксисоединения	Азокси-	—
$-\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}-NH_2$	Карбонамидо-	Амиды карбоксильных кислот	—	-амид (-карбонамид)
$-\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}-NHR$	Карбоналкиламидо-	N-замещенные амиды карбоксильных кислот	—	—
$-\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}-NR_2$	Карбондиалкиламидо-	N, N-Дизамещенные амиды карбоксильных кислот	—	
$-\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}-\overset{-}{N}-\overset{+}{N}\equiv N$	Карбоназидная	Азиды карбоксильных кислот	—	карбоназид
$-C\equiv N$	Циано- (нитрильная)	Нитрилы (цианиды)	Циано-	нитрил (-цианид) **
$N=O$	Нитрозо-	Нитрозосоединения	Нитрозо-	—
$-\overset{+}{N}\langle{}^{O^-}_{O}$ $(-NO_2)$	Нитро-	Нитросоединения	Нитро-	—

$-\overset{+}{N}\equiv N(Cl^-)$	*Диазониевая*	Диазосоединения, ионы (соли) диазония	Диазо	диазоний ** (хлорид)
$-SH$	*Сульфгидрильная*	Меркаптаны (тиоспирты)	Меркапто-	-тиол
$-SR$	*Алкилтио-*	Сульфиды	Алкилтио (метилтио- и т. д.)	сульфид
$-\overset{S}{\overset{\Vert}{C}}-$	*Тиокарбонильная*	Тиоальдегиды и тиокетоны	Тиоксо-	-тиал, -тион
$-\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}-SH$	*Карботиольная*	Карботиоловые кислоты	—	-тиоловая кислота (карботиоловая кислота)

		кислот		
$-C(=O)-\bar{N}-\overset{+}{N}\equiv N$	Карбоназидная	Азиды карбоксильных кислот	—	-карбоназид
$-C\equiv N$	Циано- (нитрильная)	Нитрилы (цианиды)	Циано-	-нитрил (-цианид) **
$-N=O$	Нитрозо-	Нитрозосоединения	Нитрозо-	—
$-\overset{+}{N}(=O)-O^-$ ($-NO_2$)	Нитро-	Нитросоединения	Нитро-	—
$-\overset{+}{N}\equiv N\ (Cl^-)$	Диазониевая	Диазосоединения, ионы (соли) диазония	Диазо-	-диазоний ** (хлорид)
$-SH$	Сульфгидрильная	Меркаптаны (тиоспирты)	Меркапто-	-тиол
$-SR$	Алкилтио-	Сульфиды	Алкилтио-(метилтио- и т. д.)	-сульфид
$-C(=S)-$	Тиокарбонильная	Тиоальдегиды и тиокетоны	Тиоксо-	-тиал, -тион
$-C(=O)-SH$	Карботиольная	Карботиоловые кислоты	—	-тиоловая кислота (-карботиоловая кислота)
$-C(=S)-OH$	Карботионовая	Карботионовые кислоты	—	-тионовая кислота, (-карботионовая кислота)
$-C(=S)-SH$	Карбодитио-	Карбодитиокислоты	—	-тионтиоловая кислота, (-карбодитиокислота)
$-S(=O)-$	Сульфоксидная	Сульфоксиды	—	-сульфоксид **
$-S(\rightarrow O)-R$	Алкилсульфоксидная	»	Алкилсульфинил	—
$-SO_2-$	Сульфонильная	Сульфоны	—	-сульфон **
$-SO_2-R$	Алкилсульфонильная	»	Алкилсульфонил	—

Продолжение табл. 4

Структурная формула функциональной группы X	Название функциональной группы	Название класса соединений RX	Номенклатурная приставка	Номенклатурное окончание
$-S(=O)-OH$	Сульфино-	Сульфиновые кислоты	Сульфино-	-сульфиновая кислота
$-S(=O)_2-OH$	Сульфо-	Сульфоновые кислоты	Сульфо-	-сульфоновая кислота (сульфокислота) *
$-PH_2$	Фосфино-	Первичные фосфины	Фосфино-	-фосфин **
$>P(=O)OH$	Фосфинико-	Фосфиновые кислоты	Фосфинико-	-фосфиновая кислота **
$-P(=O)_2-OH$	Фосфоневая	Фосфоновые кислоты	Фосфоно-	-фосфоневая кислота
$-AsH_2$	Арсино-	Первичные арсины	Арсино-	*арсино* **
$>As(=O)OH$	*Арсинико-*	Арсиновые кислоты	Арсинико-	-арсиновая кислота **
O ‖ ...	Арсоновая	Арсоновые кислоты	Арсоно-	-арсоновая кислота

$>As(=O)OH$	Арсинико-	Арсиновые кислоты	Арсинико-	-арсиновая кислота **
$-As(=O)_2-OH$	Арсоновая	Арсоновые кислоты	Арсоно-	-арсоновая кислота
$-P{=}N-$	Фосфазо-	Фосфоазосоединения	Фосфазо-	—
$-Li\ (-Na,\ -K)$	Литий, (натрий, калий и т. д.)	Литий- (натрий-, калий-) органические соединения	—	-литий, (-натрий, -калий) **
$-MgCl\ (Br,\ I)$	—	Магнийорганические соединения	—	-магнийхлорид (-бромид, -иодид) **
$-Mg-$	—	То же	—	-магний **

* Согласно женевской номенклатуре (приняты в химической литературе на русском языке).
** Эти окончания добавляются к названию радикала или к перечислению названий радикалов

Глава VI

ОСНОВЫ НОМЕНКЛАТУРЫ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА СУЩЕСТВУЮЩИХ НОМЕНКЛАТУРНЫХ СИСТЕМ

В химической литературе используются наименования органических соединений, основанные на различных номенклатурных системах. Это затрудняет освоение общих номенклатурных принципов и понимание соответствующих специальных текстов. Если бы даже удалось достичь строгого единства номенклатуры во всех новых публикациях, все же еще надолго сохранится необходимость понимать работы, изданные за предыдущие годы. Поэтому неизбежно знакомство с основными принципами нескольких важнейших номенклатурных систем.

Исторически первой возникла так называемая *тривиальная номенклатура*, не имеющая никакой научной основы (например, теории строения). Тривиальные названия соединений случайны и обычно обусловлены обстоятельствами (источник получения и т. д.), непосредственно не связанными с химическими теориями. Примерами тривиальных названий являются «винный спирт», «аспирин», «галловая кислота», «пенициллин» и т. д.

Рациональная номенклатура основана на некоторых аспектах теории строения. Определенные классы соединений рассматриваются при этом с точки зрения понятия *о гомологических рядах*. Гомологическим рядом называется совокупность соединений, отличающихся друг от друга только количеством метиленовых групп $—CH_2—$ в молекуле. Члены данного гомологического ряда можно рассматривать как производные простейшего члена этого ряда, полученные путем последовательной вставки некоторого количества метиленовых групп между атомами водорода и углерода в одной или нескольких связях С—Н.

За основу берется название первого члена гомологического ряда, а все остальные члены этого ряда рассматриваются как соответствующие замещенные производные

$H—CH_2—OH$	$H—CH_2—CH_2—OH$	$H—CH_2—CH(CH_2—H)—OH$	и т. д.
карбинол	метилкарбинол	диметилкарбинол	

Как тривиальная, так и рациональная номенклатуры не универсальны. Они не позволяют вывести однозначно наименование для любого произвольно выбранного соединения. В случае тривиальной номенклатуры причина такой ограниченности очевидна. Но и возможности рациональной номенклатуры исчерпываются быстро по мере усложнения строения соединений. Тем не менее обе номенклатуры не потеря-

ли своего значения и поныне из-за краткости или наглядности соответствующих названий.

Научная, или *систематическая*, *номенклатура* должна давать однозначное название любому органическому соединению. Она должна отвечать также требованию обратимости, т. е. возможности однозначного перевода систематических наименований на язык классических структурных формул. Основы такой номенклатуры были заложены в 1889 г. на Женевском конгрессе химиков (женевская номенклатура). Позже эта номенклатура была усовершенствована на X конгрессе IUPAC * в Льеже — *Льежская номенклатура* (1930 г.) и на XIX конгрессе — правила IUPAC (1957 г.). В настоящем руководстве они будут рассматриваться как предпочтительные, исходя из необходимости международной унификации систематических названий органических соединений.

Систематическая номенклатура основана на наименованиях простейших скелетоводородов (неразветвленные предельные алифатические углеводороды и незамещенные циклы). Все остальные соединения рассматриваются как производные этих соединений, получаемые путем замещения одного или нескольких атомов водорода в молекулах соответствующих скелетоводородов какими-либо структурными фрагментами. Для уточнения местоположения этих заместителей существуют правила нумерации углеродных атомов и гетероатомов скелетоводородов. Характер заместителей уточняется соответствующими приставками и окончаниями, п е р е д которыми (по правилам IUPAC) приводятся числа, указывающие положение заместителей (согласно правилам женевской номенклатуры, при использовании окончаний эти цифры располагают п о с л е окончания). В качестве заместителей могут выступать как функциональные группы, так и остатки скелетоводородов, которые в свою очередь могут обладать собственными заместителями, и т. д.

Правила систематической номенклатуры постоянно дополняются новыми в результате работы соответствующего комитета IUPAC. В настоящем руководстве они приведены только выборочно и охватывают в первую очередь наиболее простые и типичные структуры. Там, где установившаяся практика делает это неизбежным, приводятся также правила рациональной номенклатуры и тривиальные наименования. Однако следует помнить точку зрения, высказанную в последних правилах IUPAC, что желательно довести использование несистематических названий до минимума.

2. НОМЕНКЛАТУРА АЛИФАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Согласно правилам систематической номенклатуры, номенклатура алифатических предельных углеводородов служит основой для образования наименований всех остальных алифатических соединений, а также всех алифатических заместителей. Правила номенклатуры для

* International Union of Pure and Applied Chemistry — Международный союз чистой и прикладной химии.

4*

алициклических соединений также основаны на названиях алифатических предельных углеводородов.

В номеклатуре все углеводороды с разветвленным углеродным скелетом рассматриваются как продукты замещения нормальных углеводородов. Из этого вытекает обсуждаемая ниже проблема определения так называемой главной углеродной цепи, а также необходимость давать особые названия углеводородным заместителям в пределах номенклатуры алифатических соединений.

Исходя из сказанного, номенклатура алифатических углеводородов сводится к следующим составным элементам:

а) номенклатура предельных нормальных углеводородов;

б) правила для обозначения присутствия и положения двойных и тройных связей;

в) номенклатура боковых цепей (углеводородных заместителей);

г) правила перечисления заместителей и указания их положения.

НОМЕНКЛАТУРА ПРЕДЕЛЬНЫХ НОРМАЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Обобщенное наименование рассматриваемой группы соединений — алканы (или «нормальные алканы»), причем окончание *-ан* является их общим номенклатурным признаком. Все нормальные алканы могут быть представлены следующей общей формулой: $CH_3(CH_2)_{n-2}CH_3$, где n — число атомов углерода в молекуле. Основой номенклатуры алканов служит греческое название этого числа с добавлением окончания *-ан*. Исключение составляют первые четыре члена ряда ($n=1$—4), для которых правила систематической номенклатуры сохраняют классические тривиальные названия. Конкретные примеры названий алканов приведены в табл. 5.

Таблица 5

Номенклатура нормальных алканов и соответствующих им алкилов

n	Алкан	Алкил *	n	Алкан	Алкил *
1	Метан	Метил	16	Гексадекан	Гексадецил
2	Этан	Этил	17	Гептадекан	Гептадецил
3	Пропан	Пропил	18	Октадекан	Октадецил
4	Бутан	Бутил	19	Нонадекан	Нонадецил
5	Пентан	Пентил	20	Эйкозан	Эйкозил
6	Гексан	Гексил	21	Хенэйкозан	Хенэйкозил
7	Гептан	Гептил	22	Докозан	Докозил
8	Октан	Октил	23	Трикозан	Трикозил
9	Нонан	Нонил	24	Тетракозан	Тетракозил
10	Декан	Децил	30	Триаконтан	Триаконтил
11	Ундекан	Ундецил	31	Хентриаконтан	Хентриаконтил
12	Додекан	Додецил	40	Тетраконтан	Тетраконтил
13	Тридекан	Тридецил	50	Пентаконтан	Пентаконтил
14	Тетрадекан	Тетрадецил	100	Гектан	Гектил
15	Пентадекан	Пентадецил			

* См. стр. 102.

НОМЕНКЛАТУРНЫЕ ПРАВИЛА ДЛЯ ОБОЗНАЧЕНИЯ ПРИСУТСТВИЯ И ПОЛОЖЕНИЯ ДВОЙНЫХ И ТРОЙНЫХ СВЯЗЕЙ

В систематической номенклатуре названия непредельных нормальных углеводородов производят из названий соответствующих алканов, заменяя окончание *-ан* новым окончанием согласно правилам, изложенным ниже.

Наличие одной двойной связи обозначается окончанием *-ен*. Соответствующая группа соединений называется *алкены* (более старое название *олефины* не является систематическим).

Для обозначения положения двойной связи атомы углерода нумеруются, начиная от того конца углеродной цепи, который находится ближе к двойной связи. Номер того из атомов углерода, связанных двойной связью, который расположен ближе к началу цепи, используется для обозначения положения двойной связи: согласно правилам женевской номенклатуры, этот номер добавляется после суффикса *-ен*, согласно правилам IUPAC — в начале названия в качестве дополнительной приставки (в приведенных ниже примерах в скобках дано название соединения по женевской номенклатуре)

$$\overset{1}{CH_2}=\overset{2}{CH}-\overset{3}{CH_2}-\overset{4}{CH_3} \qquad \overset{7}{CH_3}-\overset{6}{CH_2}-\overset{5}{CH_2}-\overset{4}{CH}=\overset{3}{CH}-\overset{2}{CH_2}-\overset{1}{CH_3}$$

1-бутен (бутен-1) 3-гептен (гептен-3)

Присутствие одной тройной связи обозначается посредством окончания *-ин*; соответствующая группа соединений называется *алкины*.

Названия алкинов производят аналогично алкенам, пользуясь окончанием *-ин* вместо *-ен*, например

$$\overset{1}{CH}\equiv\overset{2}{C}-\overset{3}{CH_2}-\overset{4}{CH_2}-\overset{5}{CH_3} \qquad \overset{6}{CH_3}-\overset{5}{CH_2}-\overset{4}{CH_2}-\overset{3}{C}\equiv\overset{2}{C}-\overset{1}{CH_3}$$

1-пентин (пентин-1) 2-гексин (гексин-2)

Присутствие нескольких двойных связей (двух, трех, четырех и т. д.) обозначается соответственно окончаниями *-адиен*, *-атриен*, *-атетраен* и т. д., помещая в начале (правила IUPAC) или в конце (женевская номенклатура) цифры, обозначающие положение двойных связей. Две двойные связи, замыкающиеся на одном и том же атоме углерода (—C=C=C—), называются *кумулированными*, две двойные связи, разъединенные одной одиночной связью —C=C—C=C—,— *сопряженными*. Если между двумя двойными связями расположен один или несколько атомов углерода, то такие двойные связи называются *изолированными*. Присутствие нескольких тройных связей также обозначается окончаниями *-адиин*, *-атриин*, *-атетраин* и т. д. Если имеются как двойные, так и тройные связи, то первым ставят окончание, обозначающее число двойных связей: *-ен*, *-адиен*, *-атриен* и т. д., после чего следует окончание, обозначающее число тройных связей: *-ин*, *-диин*, *-триин* и т. д.*. Нумерацию углеродных атомов начинают

* Если окончание следует не после корня, а вслед за другими окончаниями, буква «а» в его начале опускается.

с того конца цепи, который ближе к двойной связи. Цифры, обозначающие положения двойных и тройных связей, размещают, по женевской номенклатуре, после соответствующих суффиксов. Согласно правилам IUPAC, цифры, указывающие расположение двойных связей, ставят перед названием соединения, цифры же, указывающие положение тройных связей,— перед соответствующими окончаниями:

$$\overset{1}{C}H_2=\overset{2}{C}H-\overset{3}{C}H_2-\overset{4}{C}\equiv\overset{5}{C}-\overset{6}{C}H_3$$

1-гексен-4-ин (гексен-1-ин-4)

$$\overset{10}{C}H_3\overset{9}{C}H_2\overset{8}{C}\equiv\overset{7}{C}-\overset{6}{C}H=\overset{5}{C}H-\overset{4}{C}H_2-\overset{3}{C}H=\overset{2}{C}H-\overset{1}{C}H_3$$

2,5-декадиен-7-ин (декадиен-2,5-ин-7)

$$CH_2=CH-CH=CH-C\equiv C-C\equiv C-CH=CH-CH_3$$

1, 3, 9-ундекатриен-5,7-диин (ундекатриен-1, 3, 9-диин-5,7)

Если в рассматриваемом соединении невозможна изомерия, связанная с различным расположением двойных или тройных связей, то цифры, указывающие их положение, опускаются:

$CH_2=CH_2$ этен (этилен); $CH_3-CH=CH_2$ пропен (пропилен); $CH_2=C=CH_2$ пропадиен (аллен); $CH\equiv CH$ этин (ацетилен); $CH_2=CH-C\equiv CH$ бутенин

$CH\equiv C-C\equiv CH$ бутадиин

В приведенных примерах в скобках даны тривиальные названия, узаконенные правилами IUPAC в качестве систематических.

По рациональной номенклатуре все алкены рассматривают как замещенные этилена, а алкины — как замещенные ацетилена, пользуясь при этом тривиальными названиями углеводородных заместителей (см. стр. 104).

Тривиальные названия алкенов характеризуются окончанием *-илен*. Поскольку здесь нумерация атомов углерода не принята, то в случае более сложных соединений возникают затруднения при различении изомеров, например

$CH_3-CH_2-CH=CH_2$ нормальный асимметричный бутилен

$CH_3-CH=CH-CH_3$ нормальный симметричный бутилен (псевдобутилен)

$(CH_3)_2C=CH_2$ изобутилен

НОМЕНКЛАТУРА БОКОВЫХ ЦЕПЕЙ (УГЛЕВОДОРОДНЫХ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ)

Углеводородные заместители, или радикалы, могут быть одно-, двух- и трехвалентными, с одной, двумя или тремя свободными валентностями у одного и того же атома углерода. Они могут заместить один, два или три атома водорода. Возможны и такие двухвалентные радикалы, свободные валентности которых расположены у разных атомов углерода.

Согласно правилам IUPAC, название нормального насыщенного радикала со свободной валентностью у концевого атома угле-

рода выводится из наименования соответствующего алкана путем замены окончания *-ан* на *-ил*. Конкретные примеры приведены в табл. 5. Общее наименование таких радикалов — *алкилы.*

Если свободная валентность насыщенного радикала с нормальным строением углеродного скелета находится не у одного из концевых атомов углерода, то такие радикалы рассматривают как алкил, замещенный другим алкилом. Самая длинная углеродная цепь, считая от атома углерода со свободной валентностью, принимается главной и нумеруется, начиная с указанного атома углерода. Более короткая цепь рассматривается в качестве алкильного заместителя. Например

$$\overset{4}{C}H_3-\overset{3}{C}H_2-\overset{2}{C}H_2-\overset{1}{C}H-CH_2-CH_3$$

1-этилбутил

В случае разветвленного алкильного радикала также выделяется главная углеродная цепь — самая длинная, считая с атома углерода со «свободной валентностью»,— которая нумеруется, начиная с этого атома. Все разветвления рассматривают в качестве алкильных заместителей в соответствующем алкиле. Названия заместителей перечисляются перед названием алкила, соответствующего главной цепи, либо в порядке увеличения их сложности, либо в алфавитном порядке. Их положение обозначают порядковыми номерами тех углеродных атомов главной цепи, к которым они примыкают, а соответствующие цифры пишут перед названием каждого из заместителей. Если с главной цепью соединено несколько одинаковых заместителей, то используются приставки *ди-*, *три-*, *тетра-* и т. д., перед которыми располагают в возрастающей последовательности цифры, указывающие их положение.

Названия двух- и трехвалентных радикалов производят путем замены окончания *-ил* на *-иден* или *-идин.*

Наличие двойных и тройных связей, их число и положение обозначается так, как сказано в предыдущем разделе, но при этом нумерация начинается от углеродного атома со свободной валентностью, а в качестве главной углеродной цепи выбирается та, которая содержит наибольшее число двойных и тройных связей. При наличии альтернативы предпочтение отдается цепи с наибольшим числом двойных связей. Окончание *-ил* в этом случае добавляется в самом конце.

Рациональная номенклатура для простейших радикалов пользуется их тривиальными названиями, более же сложные рассматривает как замещенный метил.

Присваивая радикалам тривиальные названия, принято различать углеродные атомы по числу связей с другими углеродными атомами. Атом углерода в первом валентном состоянии, связанный только с одним углеродным атомом, называется *первичным*, с двумя — *вторичным*, с тремя — *третичным* и с четырьмя — *четвертичным*. В зависимости от того, у какого углеродного атома расположена свободная валентность, радикал называют первичным, вторичным или третичным.

Исторически тривиальные названия радикалов сложились из тривиальных наименований соответствующих спиртов. С этим связано правило образования наименований радикалов, исходя из соответству-

ющих рациональных названий спиртов, и их общее название — карбинил.

Названия наиболее часто встречающихся радикалов и примеры некоторых сложных случаев приведены в табл. 6.

Таблица 6

Названия радикалов

Радикал	Название	
	по правилам IUPAC *	тривиальное
$CH_3-\overset{\vert}{C}H-CH_3$	Метилэтил	Изопропил **
$(CH_3)_2CH-CH_2-$	2-Метилпропил	Изобутил **
$CH_3CH_2\underset{\substack{\vert\\CH_3}}{CH}-$	1-Метилпропил	*втор*-Бутил **
$(CH_3)_3C-$	Диметилэтил	*трет*-Бутил **
$\overset{6}{C}H_3\overset{\substack{CH_3\\\vert\\5}}{C}H-\underset{\substack{\vert\\CH_3}}{\overset{\substack{CH_3\\\vert\\4}}{C}}-\overset{3}{C}H_2-\overset{\substack{CH_2CH_3\\\vert\\2}}{C}H-\overset{1}{C}H_2-$	4,4,5-Триметил-2-этилгексил	—
$CH_2=CH-$	Этенил	Винил **
$CH_2=CH-CH_2-$	2-Пропенил	Аллил **
$CH_2=\underset{\substack{\vert\\CH_3}}{C}-$	Метилэтенил	Изопропенил **
$HC\equiv C-CH_2-CH=CH-$	1-Пентен-3-инил	—
$HC\equiv C-$	Этинил	Ацетиленил
$CH_3C\equiv C-$	1-Пропинил	—
$HC\equiv C-CH_2-$	2-Пропинил	Пропаргил
$H_2C=$	Метилиден	Метилен **
$HC\equiv$	Метилидин	—
$CH_3-CH=$	Этилиден	—
$CH_3-C\equiv$	Этилидин	—
$CH_2=C=$	Этенилиден	Винилиден **
$-CH_2-CH_2-$	Диметилен	Этилен **
$-CH_2-CH_2-CH_2-$	Триметилен	—

* По правилам женевской номенклатуры вся нумерация, связанная с окончаниями, следует после соответствующего окончания: пропен-2-ил, пентен-1-ин-3-ил, пропин-1-ил, пропин-2-ил.

** Эти тривиальные названия приняты правилами IUPAC в качестве систематических.

ПРАВИЛА ПЕРЕЧИСЛЕНИЯ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ И УКАЗАНИЯ ИХ ПОЛОЖЕНИЯ

Чтобы образовать систематические названия для углеводородов с разветвленной углеродной цепью, беря при этом за основу номенклатуру углеводородов с нормальным строением, нужны правила для выделения главной углеродной цепи в молекуле любого

алифатического углеводорода. Это позволяет рассматривать данный углеводород как производное нормального алкана, соответствующего главной цепи, полученное из него путем введения радикалов-заместителей и двойных и тройных связей.

При определении главной углеродной цепи необходимо учитывать три правила, которые приводятся в порядке убывающей предпочтительности,— каждое последующее применяется только в том случае, если предыдущие не позволяют однозначно выделить главную углеродную цепь.

В качестве главной цепи выделяется та, которая содержит наибольшее число:

1) кратных (двойных или тройных) связей,
2) атомов углерода,
3) двойных связей.

Выбор главной цепи не должен зависеть от способа написания структурной формулы.

Если в насыщенном углеводороде имеется несколько углеродных цепей равной длины, то следует привлечь следующие дополнительные правила, излагаемые также в порядке убывающей предпочтительности. Главная цепь имеет:

4) наибольшее число боковых цепей (радикалов-заместителей),
5) боковые цепи с наименьшими номерами положения,
6) больше атомов углерода в меньших боковых цепях,
7) наименее разветвленные боковые цепи.

При нумерации атомов углерода главной углеродной цепи руководствуются следующими правилами:

1) номера положений двойных и тройных связей должны быть наименьшими из возможных,
2) номера положений радикалов-заместителей должны быть по возможности меньшими.

Боковые цепи (радикалы-заместители) перечисляются перед названием главной цепи либо в порядке возрастания их сложности, либо в алфавитном порядке. Оба эти способа разрешены правилами IUPAC, поскольку однозначность названия соединения не зависит от порядка перечисления заместителей.

Менее сложным считается тот заместитель, в котором

1) имеется наименьшее число атомов углерода,
2) имеется наиболее длинная главная цепочка,
3) наиболее длинный заместитель имеет наименьший номер положения,
4) второй по длине заместитель характеризуется наименьшим номером положения,
5) имеется меньшее число двойных и тройных связей,
6) кратная связь характеризуется меньшим номером положения *.

Наличие нескольких одинаковых заместителей обозначается приставками *ди-*, *три-*, *тетра-* и т. д. При наличии нескольких одинако-

* Необходимость в привлечениях этих правил возникает только в случае достаточно сложных соединений.

Таблица 7

Названия разветвленных углеводородов

Углеводород	Название: согласно правилам IUPAC	Название: рациональное	Название: тривиальное
$CH_3-CH(CH_3)-CH_3$	Метилпропан	Триметилметан	Изобутан *
$CH_3-CH(CH_3)-CH_2-CH_3$	Метилбутан	Диметилэтилметан	Изопентан *
$CH_3-CH(CH_3)-CH(CH_3)-CH_3$	2,3-Диметилбутан	Диметилизопропилметан	—
$CH_3-C(CH_3)_2-CH_3$	Диметилпропан	Тетраметилметан	Неопентан *
$CH_3C(CH_3)_2-CH(CH_3)-CH_3$	2,2,3-Триметилбутан	Триметилизопропилметан	Триптан
$CH_3-C(CH_3)_2-CH(CH_3)-CH_2-CH_3$	2,2,3-Триметилпентан	Триметил-*втор*-бутилметан	Изооктан
$CH_3-CH(CH_3)-CH(C_2H_5)-CH(CH(CH_3)_2)CH_2CH_2CH_2CHCH_3$	2-Метил-3-этил-4-изопропилнонан	—	—
$CH_2=C(CH_3)-CH_3$	Метилпропен	*асимм*-Диметилэтилен	Изобутилен
$CH_2=C(CH_3)-CH=CH_2$	Метил-1,3-бутадиен **	*асимм*-Метилвинилэтилен	Изопрен *
$CH_3-CH_2-CH(CH_3)-\overset{3}{C}(\overset{2}{C}H=\overset{1}{C}H_2)=\overset{4}{C}(\overset{5}{C}\equiv\overset{6}{C}H)-CH(CH_3)-CH_2-CH_3$	3,4-*бис* (1-Метилпропил)-1,3-гексадиен-5-ин **	—	—

* Эти тривиальные названия приняты правилами IUPAC в качестве систематических.

** Согласно правилам женевской номенклатуры эти соединения называются метилбутадиен-1,3 и 3,4-*бис* (1-метилпропил)-гексадиен-1,3-ин-5.



циклопентен

вых в свою очередь замещенных заместителей используются приставки *бис-*, *трис-*, *тетракис-* и т. д.

В рациональной номенклатуре все насыщенные углеводороды рассматривают как замещенный метан. Алкены и алкины рассматриваются как замещенные этилен и ацетилен.

Примеры названий разветвленных углеводородов приводятся в табл. 7.

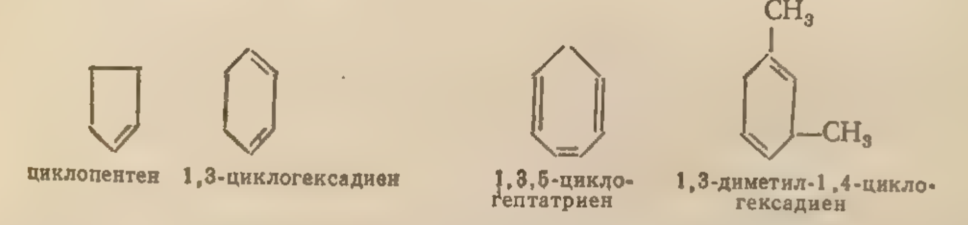
3. НОМЕНКЛАТУРА АЛИЦИКЛИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

МОНОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Насыщенные моноциклические углеводороды именуются *циклоалканами* и их названия производят из названий алканов с тем же числом атомов углерода, пользуясь приставкой *цикло-*: циклопропан, циклобутан, циклопентан, циклогексан и т. д. Имеющиеся в цикле двойные и тройные связи обозначаются окончаниями *-ен* и *-ин* так же, как и в случае алифатических углеводородов.

Названия циклических радикалов (циклоалкилов) производят из названий соответствующих циклоалканов так же, как и названия алкилов. Нумерация атомов также начинается с углеродного атома, обладающего свободной валентностью.

Алифатические боковые цепи рассматривают в качестве заместителей, используя для них указанную выше номенклатуру. Для обозначения положения двойных связей и заместителей в цикле атомы углерода в нем нумеруются так, чтобы положение двойных связей или, при их отсутствии, заместителей обозначалось бы возможно меньшими номерами. Например



циклопентен 1,3-циклогексадиен 1,3,5-циклогептатриен 1,3-диметил-1,4-циклогексадиен

Если в молекуле имеется несколько изолированных друг от друга циклов или алифатическая углеродная цепь, примыкающая к циклу, достаточно длинна или сложна, то название такого углеводорода можно получить, исходя из номенклатуры алифатических углеводородов, рассматривая при этом цикл в качестве одного из заместителей. Например

$-CH_2-$

дициклопропилметан

$-CH_2-CH_2-CH-CH_3$

1-циклобутил-3-циклогексилбутан

В бициклических системах циклы должны быть либо непосредственно связаны друг с другом одиночной или двойной связью, либо должны обладать одним или несколькими общими углеродными атомами. В зависимости от числа общих углеродных атомов можно выделить следующие подтипы бициклических систем:

Число общих для обоих циклов атомов углерода	Тип бициклической системы
0	Сомкнутые бициклические системы
1	Спироуглеводороды, или спироалканы (спираны)
2	Бициклические системы с конденсированными кольцами
3 и более	Мостиковые циклические системы

В бициклических сомкнутых системах углеродные атомы каждого цикла нумеруются отдельно, начиная с атома, через который осуществляется связь со вторым циклом, причем один из циклов нумеруется цифрами с штрихами. Если оба цикла идентичны, то название производится из названия соответствующего циклического радикала с помощью приставки *би-*

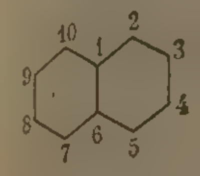
бициклобутил

Если циклы не идентичны, один из них рассматривают как заместитель

циклопропилциклопентан

В номенклатуре спиранов, конденсированных и мостиковых систем название производят из наименования алкана, число атомов углерода в котором равно общему числу атомов углерода в обоих циклах. В случае спиранов к названию алкана добавляют приставку *спиро-*, после чего в квадратных скобках указывают количество атомов углерода в обоих циклах, связанных с общим для них атомом углерода, начиная с меньшего из этих чисел — таким образом, каждое число на единицу меньше числа звеньев в соответствующем цикле

спиро-[3,5]-нонан



Нумерация начинается с атома углерода в меньшем цикле, непосредственно связанного с общим для обоих циклов атомом углерода (спироуглеродом).

Бициклические системы с конденсированными циклами или мостиками рассматриваются как два атома углерода, связанные тремя углеродными цепями. В качестве углеродной цепи может выступать и ковалентная связь между этими атомами (число звеньев цепи равно нулю). За основу берется название алкана, содержащего столько же атомов углерода, сколько их в рассматриваемой бициклической системе. К названию алкана добавляется приставка *бицикло-*, после чего в квадратных скобках в порядке убывания приводится число атомов углерода в каждом из трех мостиковых цепей. Нумерация начинается с одного из атомов углерода, на которых замыкаются эти цепи, причем первой нумеруется самая длинная цепь, а последней — самая короткая.

Приведем несколько примеров

бицикло-[4,4,0]-декан   бицикло-[2,2,2]-октан   бицикло-[3,2,1]-октан

Нумерация бициклических систем не зависит от присутствия кратных связей и заместителей. Обозначение кратных связей и заместителей осуществляется как обычно.

4. НОМЕНКЛАТУРА АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Карбоциклические ароматические углеводороды подразделяются на бензеноидные и небензеноидные.

БЕНЗЕНОИДНЫЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ

Бензеноидные ароматические соединения могут рассматриваться как производные бензола или как соединения, содержащие несколько бензольных колец.

В русской химической литературе по настоящее время употребляется тривиальное название *бензол*, хотя, согласно правилам IUPAC, следует пользоваться названием *бензен*. Последнее логичнее и по существу, поскольку окончание *-ен* ассоциируется с ненасыщенностью, а бензен, представленный одной из структур Ке́куле, формально можно назвать 1,3,5-циклогексатриеном. Окончание *-ол* является номенклатурным признаком спиртов и фенолов. Поэтому в дальнейшем мы вместо *бензол* будем употреблять название *бензен*. Аналогично вместо *нафталин* будет употребляться *нафтален* и т. д.

Называя производные бензена, их либо рассматривают как замещенный бензен, либо считают радикал C_6H_5— заместителем, пользуясь

в этом случае соответствующим номенклатурным обозначением *фенил-*. Для простейших замещенных бензена правилами IUPAC узаконены тривиальные названия.

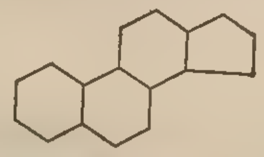
Наряду с нумерацией атомов цикла в случае дизамещенных бензена для обозначения взаимного расположения заместителей в цикле используют приставки *орто-* или *о-* (положение 1, 2), *мета-* или *м-* (положение 1, 3) и *пара-* или *п-* (положение 1, 4). Двухвалентные радикалы, получаемые от бензена путем отнятия двух атомов водорода, называются ***о-, м-* и *п-фениленами***.

Соединения, содержащие несколько бензеновых циклов, связанных с одним и тем же алифатическим или алициклическим углеродным скелетом, рассматриваются как полифенилзамещенные алифатические или алициклические углеводороды. Соединение, представляющее собой два бензеновых кольца, связанных одиночной связью, называется бифенилом.

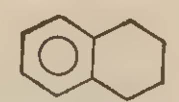
Существует множество бензеноидных ароматических систем с конденсированными циклами. Каждая из них характеризуется своим специфическим тривиальным номенклатурным названием и нумерацией атомов. Наряду с нумерацией иногда пользуются греческими буквами α, β и γ.

Примеры названий бензеноидных ароматических соединений приведены в табл. 8.

Поскольку различные алициклические системы могут быть получены путем присоединения атомов водорода к ароматическим системам (процесс гидрирования), то их называют также, исходя из названий соответствующих ароматических соединений, пользуясь приставкой *гидро-*, перед которой указывается число присоединившихся атомов водорода, или *пергидро-*, если это число максимальное из возможных для данной системы



1,2-циклопентенопергидрофенантрен (гонан)



тетрагидронафтален (тетралин)



пергидронафтален или декагидронафтален (декалин)

НЕБЕНЗЕНОИДНЫЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ

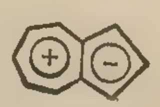
Выше уже были рассмотрены следующие небензеноидные карбоциклические ароматические системы:



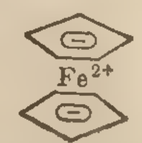
анион циклопентадиенила



катион циклогептатриенила, или тропилий-ион



азулен



бициклопентадиенил-железо, или ферроцен

Таблица 8

Названия бензеноидных ароматических соединений

Соединение	Название	
	согласно правилам IUPAC *	тривиальное
$—CH_3$	Метилбензен	Толуен **, толуол
$—CH_3$, $—CH_3$	*о*-Диметилбензен или 1,2-диметилбензен	*о*-Ксилен **, *о*-ксилол
CH_3, $—CH_3$	*м*-Диметилбензен или 1,3-диметилбензен	*м*-Ксилен **, *м*-ксилол
$CH_3—$ $—CH_3$	*п*-Диметилбензен или 1,4-диметилбензен	*п*-Ксилен **, *п*-ксилол
$—CH{=}CH_2$	Винилбензен	Стирен **, стирол
$—CH(CH_3)_2$	Изопропилбензен	Кумен **, кумол
$CH_3—$ $—CH(CH_3)_2$	1-Метил-4-изопропилбензен	Цимен **, цимол
$CH_3—$ $—CH_3$	*п,п'*-Диметилбифенил, или 4,4'-диметилбифенил	—
$(C_6H_5)_3CH$	Трифенилметан	—
$—CH{=}CH—$	1,2-Дифенилэтилен	Стильбен
	Нафтален	Нафталин

Соединение	Название	
	согласно правилам IUPAC *	тривиальное
CH_3	α-Метилнафталем или 1-метилнафталем	—
C_2H_5	β-Этилнафталем или 2-этилнафталем	—
	Антрацен	—
	Фенантрен	—
CH_2	Флуорен	—
CH_2	Инден	—

* Если единственным употребляемым названием является узаконенное правилами IUPAC тривиальное название, то последнее приводится в этой графе.
** Эти тривиальные названия узаконены правилами IUPAC в качестве систематических.

5. НОМЕНКЛАТУРА ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Наряду с систематическими названиями гетероциклических соединений правилами IUPAC узаконено множество тривиальных.

При составлении систематических названий исходят из природы и числа гетероатомов, величины цикла и степени его насыщенности.

Названия моноциклических (до десятичленных) гетероциклов можно получить, комбинируя приведенные в табл. 9 приставки с корнями из табл. 10. Присутствие нескольких гетероатомов обозначается приставками *ди-*, *три-* и т. д.

Таким образом можно получить названия ненасыщенных гетероциклов, содержащих максимально возможное число некумулированных

Таблица 9

Приставки для образования названий гетероциклов

Гетероатом	Валентность гетероатома	Приставка
O	II	окса-
S	II	тиа-
Se	II	селена-
Te	II	теллура-
N	III	аза-
P	III	фосфа- (перед *-ин-* — фосфор-)
As	III	арса- (перед *-ин-* — арсен-)
Sb	III	стиба- (перед *-ин-* — антимон-)
Si	IV	сила-

Таблица 10

Корни для образования систематических названий гетероциклов

Число атомов в цикле	Циклы, содержащие азот		Циклы, не содержащие азот	
	ненасыщенные	насыщенные	ненасыщенные	насыщенные
3	-ирин-	-иридин	-ирен	-иран
4	-ет (-етин*)	-етидин	-ет (-етен *)	-етан
5	-ол (-олин*)	-олидин	-ол (-олен *)	-олан
6	-ин	**	-ин	-ан ***
7	-епин	**	-епин	-епан
8	-оцин	**	-оцин	-окан
9	-онин	**	-онин	-онан
10	-ецин	**	-ецин	-екан

* Для четырех- и пятичленных гетероциклов с одной двойной связью.
** Добавляется приставка *пергидро-* к названию соответствующего ненасыщенного соединения.
*** Не используется в случае гетероатома Si. В этом случае добавляется приставка *пергидро-* к названию соответствующего ненасыщенного соединения.

двойных связей, и названия насыщенных гетероциклов, вообще не содержащих двойных связей.

Гетероциклы, содержащие меньшее, чем максимальное, число двойных связей, рассматривают как частично гидрированные ненасыщенные циклы. Называя их, пользуются дополнительными приставками *дигидро-*, *тетрагидро-* и т. д. Кроме того, существуют особые корни названий для четырех- и пятичленных гетероциклов с одной двойной связью (см. табл. 10).

Нумерацию атомов гетероцикла начинают с гетероатома. Если их несколько, то последовательность перечисления зависит от расположения соответствующей гетероатому группы в периодической системе — в порядке убывания номера группы. В пределах одной и той же группы установлена последовательность по нарастанию порядкового номе-

Таблица 11

Названия более важных гетероциклов

№	Соединение	Название	
		систематическое	тривиальное
1	O, $H_2C - CH_2$	Оксиран (эпоксиэтан) *	Окись этилена
2	S, $CH_2—CH_2$	Тиаиран	Этиленсульфид
3	NH, $CH_2—CH_2$	Азиридин	Этиленимин
4	$CH_2—CH_2$, $CH_2—O$	Оксетан (1,3-эпоксипропан) *	Триметиленоксид
5	$CH_2—CH_2$, $CH_2—S$	Тиетан	Триметиленсульфид
6	O	Оксол	Фуран **
7	S	Тиол	Тиофен **
8	N, H	Азол	Пиррол **
9	O	Оксолан (1,4-эпоксибутан)	Тетрагидрофуран
10	N, H	Азолин	Пирролин **
11	N, H	Азолидин	Пирролидин
12	N, N, H	1,2-Диазол	Пиразол **

Продолжение табл. 11

№	Соединение	Название	
		систематическое	тривиальное
13		1,3-Диазол	Имидазол **
14		1,3-Оксазол	Оксазол
15		1,3-Тиазол	Тиазол
16		1,2,3-Триазол	Триазол
17		1,2,3,4-Тетразол	Тетразол
18		Азин	Пиридин **
19		Пергидроазин	Пиперидин
20		4-Н-Оксин	γ-Пиран
21		4-Н-1,4-Оксазин	Оксазин
22		1,4-Диазин	Пиримидин **

№	Соединение	Название	
		систематическое	тривиальное
23		4-Н-1,4-Тиазин	Тиазин
24		Тетрагидро-1,4-оксазин	Морфолин **
25		Пергидро-1,4-диазин	Пиперазин **
26		1,3,5-Триазин	—
27		1,2,4-Триазин	—

* В скобках приведены систематические названия, исходя из номенклатуры для алифатических функциональных производных.

** Тривиальные названия, принятые правилами IUPAC в качестве систематических

ра элемента. При наличии нескольких гетероатомов нумерацию начинают с того, который в табл. 9 расположен выше, причем положение остальных гетероатомов должно обозначаться возможно меньшими цифрами.

Рассмотрим несколько примеров:

а) оксетан — насыщенный кислородсодержащий четырехчленный цикл (№ 4 из табл. 11) — название производят из приставки *окса-* (опуская *-а-*) и корня *-етан*;

б) азолин — пятичленный гетероцикл, содержащий атом азота и одну двойную связь (№ 11 из табл. 11) — название производят из приставки *аза-* (опуская *-а-*) и корня *-олин*;

Таблица 12

Названия гетероциклических систем с конденсированными циклами

Соединение	Название	
	принятое правилами IUPAC	тривиальное
	Бензофуран	Кумарон
	Индол (бензопиррол)	—
	4-Н-Хромен	γ-Хромен
	Хинолин	—
	Изохинолин	—
	Акридин	—
	Феназин	—
	Фенотиазин	—

Соединение	Название	
	принятое правилами IUPAC	тривиальное
или	Пурин	—

в) 4-Н-1,4-оксазин — шестичленный гетероцикл, содержащий атомы кислорода и азота (№ 21 из табл. 11) — название производят из корня *-ин* для ненасыщенного шестичленного цикла, с использованием приставок *окса-* и *аза-* (опуская в обоих случаях *-а-*). Нумерацию начинают с атома кислорода и приставка *окса-* пишется первой. Поскольку атом азота не стоит у двойной связи, то цикл не является полностью насыщенным. Поэтому с помощью приставки 4-Н-указывается, что атом азота соединен с атомом водорода.

Названия важнейших гетероциклов приведены в табл. 11. Правила IUPAC в большинстве случаев узаконивают традиционные тривиальные или полутривиальные названия и проблема систематических названий практически возникает лишь в случае менее известных соединений, для которых традиционные названия отсутствуют.

В табл. 12 приводятся названия для наиболее важных конденсированных гетероциклических систем. Ввиду их малого практического значения, систематические названия там вообще не указываются, а даются только признанные правилами IUPAC тривиальные названия и, если необходимо, названия, часто встречающиеся в литературе.

При образовании названий радикалов к названию гетероцикла добавляется окончание *-ил* и в качестве приставки цифра, указывающая положение свободной валентности. Исключение составляют названия радикалов *фурил* и *пиридил*, получаемые из фурана и пиридина. Заместители обозначаются обычным образом.

6. НОМЕНКЛАТУРА ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ

В систематической номенклатуре приняты два способа образования названий функциональных производных скелетоводородов. Первый из них основан на рассмотрении функциональной группы в качестве

заместителя. Чтобы назвать функциональные группы, пользуются приставками из табл. 4 (стр. 92), причем цифры перед приставками указывают положение каждой функциональной группы, а затем называют скелетоводород.

Второй способ заключается в добавлении к названию скелетоводорода соответствующих окончаний из табл. 4. Цифры, указывающие положение функциональных групп, пишутся, согласно правилам IUPAC, либо перед названием скелетоводорода, либо, если в самом названии скелетоводорода имеются окончания, обозначающие кратные связи, или требуется обозначить при помощи окончаний присутствие нескольких различных функциональных групп, перед каждым окончанием. Согласно правилам женевской номенклатуры, указанные цифры пишутся всегда п о с л е каждого соответствующего окончания.

Присутствие функциональных групп влияет на выбор главной углеродной цепи и на нумерацию ее атомов. В качестве главной выбирается углеродная цепь, содержащая функциональную группу или наибольшее количество функциональных групп. Нумерация атомов производится так, чтобы атом углерода, связанный с функциональной группой, получил возможно меньший номер.

Рассмотрим способы образования наиболее распространенных несистематических названий применительно к отдельным классам соединений.

ГАЛОГЕНИДЫ

Согласно п р а в и л а м IUPAC для обозначения атомов галогенов в качестве заместителей используются следующие приставки: *фторо-*, *хлоро-*, *бромо-* и *иодо-*. В женевской номенклатуре используются просто названия соответствующих галогенов. Последний способ образования названий галогенидов принят в химической литературе на русском языке по сегодняшний день.

Присутствие атомов галогена в соединениях со смешанными функциями обозначается этими же приставками.

П о л у т р и в и а л ь н а я н о м е н к л а т у р а исходит из названия радикала, связанного с атомом галогена, добавляя к нему окончания *-фторид*, *-хлорид*, *-бромид* или *-иодид*.

Примеры названий некоторых галогенидов приведены в табл. 13.

СОЕДИНЕНИЯ, СОДЕРЖАЩИЕ КИСЛОРОД

Спирты и фенолы

Наличие одной, двух, трех и т. д. гидроксильных групп в молекуле обозначается окончаниями *-ол*, *-диол*, *-триол* и т. д. Менее распространено использование приставок: перед названием скелетоводорода, согласно п р а в и л а м IUPAC, помещают приставку *гидрокси-*, а согласно правилам женевской номенклатуры — *окси-*.

Соединения, содержащие только гидроксильную группу, классифицируются следующим образом. Если гидроксильная группа связана

Таблица 13

Названия галогенопроизводных

Галогенопроизводные	Название		
	по правилам IUPAC	по женевской номенклатуре	полутривиальное или тривиальное
CH_3Cl	Хлорометан	Хлорметан	Хлористый метил, метилхлорид
CH_2I_2	Дииодометан	Дииодметан	Иодистый метилен, метилениодид
$CHCl_3$	Трихлорометан	Трихлорметан	Хлороформ
$CHBr_3$	Трибромометан	Трибромметан	Бромоформ
CHI_3	Трииодометан	Трииодметан	Иодоформ
$CH_3CHBrCH_3$	2-Бромопропан	2-Бромпропан	Бромистый изопропил, изопропилбромид
CH_3CHF_2	1,1-Дифтороэтан	1,1-Дифторэтан	Этилиденфторид
$ClCH_2CH_2Cl$	1,2-Дихлороэтан	1,2-Дихлорэтан	Хлористый этилен, этиленхлорид
$C_6H_5CH_2Br$	α-Бромофенилметан, α-бромотолуен	α-Бромфенилметан, α-бромтолуол	Бензилбромид
$C_6H_5CHCl_2$	α,α-Дихлорофенилметан, α,α-дихлоротолуен	α,α-Дихлорфенилметан, α,α-дихлортолуол	Хлористый бензилиден
$C_6H_5CCl_3$	α,α,α-Трихлорофенилметан, α,α,α-трихлоротолуен	α,α,α-Трихлорфенилметан, α,α,α-трихлортолуол	Бензотрихлорид
$C_6H_4I_2$ (бензольное кольцо с двумя соседними I)	1,2-Дииодобензен, *о*-дииодобензен	1, 2-Дииодбензол, *о*-дииодбензол	
$C_6H_6Cl_6$ (циклогексан с шестью Cl)	1,2,3,4,5,6-Гексахлороциклогексан	1,2,3,4,5,6-Гексахлорциклогексан	Гексахлоран
$CH_2=CH-Cl$	Хлороэтен	Хлорэтен	*Хлористый винил, винилхлорид*
$CH_2=CH-CH_2Cl$	1-Хлоро-2-пропен	1-Хлорпропен-2	*Хлористый аллил, аллилхлорид*

с атомом углерода в первом валентном состоянии, такие соединения называются *спиртами*. В соответствии с числом гидроксильных групп в молекуле, спирты подразделяются на одно-, двух-, трехатомные и т. д. (общее название для спиртов, содержащих несколько гидроксильных групп — многоатомные). Двухатомные спирты называются также *гликолями*, трехатомные — *глицеринами*. Однако обычно глицерином называют 1, 2, 3-пропантриол (1, 2, 3-тригидроксипропан). Для четырех-, пяти- и шестиатомных спиртов приняты соответственно названия: тетриты, пентиты и гекситы.

В зависимости от того, с каким атомом углерода — первичным, вторичным или третичным,— соединена гидроксильная группа одноатомного спирта, различают первичные, вторичные и третичные спирты.

Соединения, содержащие гидроксильную группу, непосредственно связанную с атомом углерода, входящим в состав ароматического цикла, именуются *фенолами*. По аналогии с соответствующими спиртами различают одно-, двух-, трехатомные и т. д. фенолы. Для гидроксибензена узаконено в качестве систематического название фенол.

Соединения, в которых гидроксильная группа связана с атомом углерода, участвующим в образовании двойной связи, называются *енолами*. Для них характерен структурный фрагмент $>C{=}\overset{|}{C}{-}OH$.

В рациональной номенклатуре все одноатомные спирты рассматриваются как продукты замещения метанола CH_3OH, причем для него в этом случае используется название *карбинол*.

Тривиальная номенклатура одноатомных спиртов строится из названия соответствующего радикала и слова *спирт* или *алкоголь*. В случае двухатомных спиртов к названию соответствующего двухвалентного радикала добавляется слово *гликоль*.

Соединения с двумя или тремя гидроксильными группами у одного и того же атома углерода рассматриваются с точки зрения классификации не как двух- или трехатомные спирты, а как гидратные формы альдегидов или кетонов (в случае двухатомных спиртов) и ортокислоты (в случае трехатомных спиртов). Однако систематические названия этих соединений составляют исходя из номенклатурных правил для спиртов.

Как уже упоминалось, в тривиальной номенклатуре названия радикалов производят из названий соответствующих спиртов, а не наоборот. Поэтому рациональная номенклатура одноатомных спиртов может быть использована для выведения новых «тривиальных» названий одновалентных радикалов путем замены окончания *-карбинол* на *-карбинил*. Например, радикал диметилэтил (*трет*-бутил) $(CH_3)_3C$ — может быть назван триметилкарбинилом.

Примеры названий некоторых гидроксилсодержащих соединений приведены в табл. 14.

Таблица 14

Названия некоторых гидроксилсодержащих соединений

Соединение	Название			
	по правилам IUPAC	по женевской номенклатуре	рациональное	тривиальное
CH_3OH	Метанол	Метанол	Карбинол	Метиловый спирт
$CH_3—CH_2OH$	Этанол	Этанол	Метилкарбинол	Этиловый спирт
$CH_3—CH_2—CH_2OH$	1-Пропанол	Пропанол-1	Этилкарбинол	Пропиловый спирт
$CH_3—CH(OH)—CH_3$	2-Пропанол	Пропанол-2	Диметилкарбинол	Изопропиловый спирт
$CH_3—C(CH_3)_2—OH$	2-Метил-2-пропанол	2-Метилпропанол-2	Триметилкарбинол	*трет*-Бутиловый спирт
$HOCH_2—CH_2OH$	1,2-Этандиол	Этандиол-1,2	—	Этиленгликоль
$CH_3—CH(OH)—CH_2OH$	1,2-Пропандиол	Пропандиол-1,2	—	Пропиленгликоль
$HOCH_2—CH_2—CH_2OH$	1,3-Пропандиол	Пропандиол-1,3	—	Триметиленгликоль
$HOCH_2—CH(OH)—CH_2OH$	1,2,3-Пропантриол	Пропантриол-1,2,3	—	Глицерин
$CH_2=CH—OH$	Этанол	Этанол	—	Виниловый спирт
CH_2 $CH—CH_2OH$	2-Пропен-1-ол	Пропен-2-ол-1	Винилкарбинол	Аллиловый спирт
$C_6H_5—CH_2OH$	Фенилметанол	Фенилметанол	Фенилкарбинол	Бензиловый спирт
$(C_6H_5)_2CHOH$	Дифенилметанол	Дифенилметанол	Дифенилкарбинол	—
$(C_6H_5)_3COH$	Трифенилметанол	Трифенилметанол	Трифенилкарбинол	—

Продолжение табл. 14

Соединение	Название			
	по правилам IUPAC	по женевской номенклатуре	рациональное	тривиальное
$C_6H_5—OH$	*Гидроксибензен, фенол*	Оксибензол	—	Фенол

Продолжение табл. 14

Соединение	Название			
	по правилам IUPAC	по женевской номенклатуре	рациональное	тривиальное
C_6H_5-OH	Гидроксибензен, фенол	Оксибензол	—	Фенол
$C_6H_4(OH)_2$ (1,2)	*о*-Дигидроксибензен	*о*-Диоксибензол	—	Пирокатехин
$C_6H_4(OH)_2$ (1,3)	*м*-Дигидроксибензен	*м*-Диоксибензол	—	Резорцин
$HO-C_6H_4-OH$	*п*-Дигидроксибензен	*п*-Диоксибензол	—	Гидрохинон
$C_6H_3(OH)_3$ (1,2,3)	1, 2, 3-Тригидроксибензен	1, 2, 3-Триоксибензол	—	Пирогаллол
$C_6H_3(OH)_3$ (1,2,4)	1, 2, 4-Тригидроксибензен	1, 2, 3-Триоксибензол	—	Оксигидрохинон

Продолжение табл. 14

Соединение	Название			
	по правилам IUPAC	по женевской номенклатуре	рациональное	тривиальное
OH, HO, OH	1, 3, 5-Тригидроксибензен	1, 3, 5-Триоксибензол	—	Флороглюцин
OH	1-Гидроксинафтален, 1-нафтол, α-нафтол	1-Оксинафталин	—	—
O, OH	2-Гидроксифуран, 2-гидроксиоксол, α-гидроксифуран	2-Оксифуран, 2-оксиоксол, α-оксифуран	—	—



Простые эфиры и окиси

Простые эфиры можно рассматривать как продукт отнятия молекулы воды от двух молекул спирта

$$R-O-H + H-O-R' \rightarrow R-O-R' + H_2O$$

Если радикалы R и R′ одинаковы, получается симметричный, если они различны — несимметричный простой эфир.

В систематической номенклатуре простые эфиры типа ROR′ рассматриваются как скелетоводороды RH, замещенные алкоксигруппами R′O. В качестве скелетоводорода выбирают более сложный радикал. Название алкоксигруппы R′O производится из названия радикала R′ путем замены окончания *-ил* на *-окси* (например, *метокси-*).

Симметрические простые эфиры типа ROR можно и по правилам систематической номенклатуры называть, добавляя к названию радикала R слово *эфир*: метиловый эфир, изопропиловый эфир и т. д.

Согласно рациональной номенклатуре, перед словом «эфир» перечисляются оба радикала, связанные с кислородом: метилэтиловый эфир, дифениловый эфир, α-нафтил-β-фуриловый эфир и т. д.

Таблица 15

Названия простых эфиров

Соединение	Название	
	систематическое	рациональное или тривиальное
CH_3-O-CH_3	Метоксиметан, метиловый эфир	Диметиловый эфир
$CH_3CH_2-O-CH_3$	Метоксиэтан	Метилэтиловый эфир
$CH_2=CH-O-CH=CH_2$	Виноксиэтан, виниловый эфир	Дивиниловый эфир
$C_6H_5-OCH_3$	Метоксибензен (метоксибензол) *	Метилфениловый эфир, анизол
(2-фурил)–O–(3-пирролил)	3-(2-Фурокси)-пиррол	α-Фурил-β-пирролиловый эфир
$C_6H_5-O-C_6H_5$	Феноксибензен, фениловый эфир (феноксибензол) *	Дифениловый эфир
$C_6H_4(OCH_3)_2$ (орто)	*о*-Диметоксибензен (*о*-диметоксибензол) *	Диметиловый эфир пирокатехина

* Согласно правилам женевской номенклатуры.

Неароматические гетероциклы, содержащие один атом кислорода, также можно рассматривать как простые эфиры, в которых один и тот же атом кислорода замещает два атома водорода в одной молекуле скелетоводорода. Такой атом кислорода принимается за двухвалентную функциональную группу. Называя такие гетероциклы, к названию соответствующего углеводорода присоединяют приставку *-эпокси*. Перед приставкой указывают номера атомов углерода, атомы водорода которых замещены на кислород (см. табл. 11).

Полутривиальная номенклатура рассматривает эпоксиды в качестве окисей соответствующих циклических двухвалентных радикалов (см. табл. 11).

Примеры названий некоторых простых эфиров приведены в табл. 15.

Альдегиды

Альдегидами называются соединения, содержащие в качестве функциональной группы карбонильную, связанную с одним атомом водорода $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H$ — альдегидную группу.

В систематической номенклатуре наличие в молекуле альдегидной группы обозначается окончанием *-ал* или приставкой *формил-*. Наличие двух альдегидных групп обозначается окончанием *-диал* и т. д.

Окончания *-ал*, *-диал* и т. д. добавляются к названию углеводорода с тем же числом атомов углерода, что и у альдегида (углерод альдегидной группы считается принадлежащим к углеродному скелету). Нумерация углеродных атомов начинается с карбонильного углерода альдегидной группы.

Тривиальная номенклатура альдегидов основана на тривиальных названиях карбоксильных кислот с тем же числом атомов углерода. При этом вместо названий типа *альдегид уксусной кислоты* пользуются более краткими типа *ацетальдегид*.

Названия некоторых альдегидов приведены в табл. 16.

Кетоны, кетены и хиноны

Кетоны характеризуются наличием карбонильной группы, замещающей по одному атому водорода в молекулах двух одинаковых или разных скелетоводородов: $R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R'$. По аналогии с простыми эфирами различают симметричные и несимметричные кетоны.

В систематической номенклатуре количество кетонных карбонильных групп в молекулах кетонов обозначается окончаниями *-он*, (кетоны), *-дион* (дикетоны), *-трион* (трикетоны) и т. д., добавляемыми к названию соответствующего углеводорода. При

Таблица 16

Названия альдегидов

Альдегид	Название: систематическое	Название: тривиальное
$H-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-H$	Метанал	Формальдегид, муравьиный альдегид
$CH_3-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-H$	Этанал	Ацетальдегид, уксусный альдегид
$CH_3CH_2-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-H$	Пропанал	Пропионовый альдегид
$CH_3-(CH_2)_4-\overset{CH_3}{\overset{\mid}{C}H}-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}H}$	2-Метилгептанал	α-Метилэнантовый альдегид
$CH_2=CH-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-H$	Пропенал	Кротоновый альдегид, акролеин
$H-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-H$	Этандиал	Глиоксаль, диальдегид щавелевой кислоты
$C_6H_5-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-H$ (бензольное кольцо)	Фенилметанал, формилбензен (формилбензол) *	Бензальдегид **
$C_4H_3O-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-H$ (фурановое кольцо)	2-Фурилметанал, 2-формилфуран	Фурфурол

* Согласно правилам женевской номенклатуры.
** Тривиальное название, принятое номенклатурой IUPAC в качестве систематического.

этом кетонные карбонильные углеродные атомы считаются составными частями углеродного скелета.

Рациональная номенклатура кетонов основана на перечислении названий радикалов R и R′ перед словом *-кетон*.

Соединения, содержащие структурную единицу $-\overset{|}{C}=C=O$, называются *кетенами*. Обычно их рассматривают как продукты замещения радикалами одного или двух атомов водорода в собственно кетене $H_2C=C=O$, по аналогии с рациональной номенклатурой кетонов.

Соединения, в которых две карбонильные группы связаны в цикл двумя цепями сопряженных двойных связей типа $[-CH=CH-]_n$, где $n = 0, 1, 2$ и т. д., причем n — не обязательно одно и то же число

Названия кетонов, кетенов и хинонов

Соединение	Название: согласно правилам IUPAC*	Название: рациональное (тривиальное)
$CH_3-CO-CH_3$	Пропанон	Диметилкетон (ацетон)
$CH_3-CO-CH_2-CH_3$	Бутанон	Метилэтилкетон
$CH_3-CO-C_3H_7$	2-Пентанон	Метилпропилкетон
$CH_2=CH-CO-CH=CH_2$	Пентадиенон	Дивинилкетон
$C_6H_{10}C=O$ или $C_6H_{10}=O$ (циклогексан с группой =O)	Циклогексанон	—
$CH_3-CO-CO-CH_3$	Бутандион	(Диацетил)
$CH_3-CO-CH_2-CO-CH_3$	2,4-Пентандион	(Ацетилацетон)
$CH_3-CO-CH_2-CH_2-CO-CH_3$	2,5-Гександион	(Ацетонилацетон)
$C_6H_5-CO-CH_3$	1-Фенил-1-этанон	Метилфенилкетон (ацетофенон)
$C_6H_5-CO-C_6H_5$	Дифенилметанон	Дифенилкетон (бензофенон)
$CH_3-CH_2-CH_2-CH=C=O$	—	Пропилкетен
$(C_2H_5)_2C=C=O$	—	Диэтилкетен
$C_6H_4O_2$ (1,2-дион)	1,2-Бензохинон, о-бензохинон	(о-Хинон)

* По женевской номенклатуре цифры, указывающие положение карбонильных атомов углерода, ставятся после соответствующего окончания.

Соединение	Название		
	согласно правилам IUPAC *	по женевской номенклатуре	рациональное (тривиальное)
	1,4-Бензохинон, *n*-бензохинон	Бензохинон-1,4, *n*-бензохинон	(*n*-Хинон)
	1,4-Нафтохинон	Нафтохинон-1,4	—
	2,6-Нафтохинон	Нафтохинон-2,6	—
	9,10-Антрахинон	Антрахинон-9,10	(Антрахинон)

для обеих цепей, называются *хинонами*. Обычно хинонам дают названия исходя из наименований ароматических циклов, получаемых при замене обеих упомянутых карбонильных групп группами CH. При обозначении положения хиноидных карбонилов пользуются правилами нумерации атомов для этих ароматических циклов.

Примеры названий кетонов, кетенов и хинонов приведены в табл. 17.

Карбоксильные (карбоновые) кислоты

К карбоксильным кислотам относятся соединения, содержащие в молекуле одну или несколько карбоксильных групп $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$. В соответствии с числом последних различают одно-, двух-, трехосновные и т. д. карбоксильные кислоты.

Термин *карбоксильные кислоты* принят правилами IUPAC, женевской номенклатурой принято название *карбоновые кислоты* — единственное употребляемое в химической литературе на русском языке в

настоящее время. Поскольку термин «карбоксильные кислоты» непосредственно производится из названия соответствующей функциональной группы, а термин «карбоновые кислоты» не имеет под собой логической основы, то ниже будет отдано предпочтение первому из этих терминов.

Имеется два варианта систематической номенклатуры карбоксильных кислот. Согласно первому из них углеродный атом карбоксильной группы считается составной частью углеродного скелета и название кислоты образуется из названия соответствующего углеводорода путем добавления к нему окончания *-овая кислота*, а в случае двухосновных карбоксильных кислот *-дикислота* и т. д.

По второму варианту карбоксильная группа рассматривается в качестве заместителя в соответствующем скелетоводороде. К названию скелетоводорода добавляются соответственно окончания *-карбоксильная кислота* (*-карбоновая кислота*), *-дикарбоксильная кислота* (*дикарбоновая кислота*) и т. д. Положение карбоксильных групп обозначают как обычно.

Рациональная номенклатура рассматривает карбоксильные кислоты как замещенные уксусной кислоты.

До сих пор широко используется тривиальная номенклатура карбоксильных кислот.

Существенное значение для номенклатуры имеют радикалы $R{-}\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}{-}$, называемые *ацилами*, которые получаются, если у карбоксильной кислоты отнимают гидроксил от карбоксильной группы. Систематические названия ацилов получают, либо добавляя окончание *-оил* к названию углеводорода с тем же числом атомов углерода, либо добавляя к названию скелетоводорода RH (R — радикал в ациле) окончание *-карбонил*. Для простейших ацилов широко применяются традиционные тривиальные названия.

Примеры названий карбоксильных кислот приведены в табл. 18, ацилов — в табл. 19.

Анионы и соли карбоксильных кислот

Если от карбоксильной группы отнять протон, получаются анионы карбоксильных кислот, а при нейтрализации заряда этих анионов катионами – соли карбоксильных кислот. Название аниона карбоксильной кислоты получают, заменяя окончание *-овая кислота*, окончанием *-оат**, либо пользуясь окончанием *-карбоксилат* вместо *-карбоксильная кислота* в названии соответствующей кислоты. Следовательно, заряженный заместитель $—COO^-$ может называться *карбоксилатной группой*. Распространены также названия, получаемые из тривиальных названий соответствующих кислот.

---

* В тривиальных названиях кислот, узаконенных в качестве систематических, окончание *-овая кислота* может отсутствовать. В таком случае на окончание *-оат* (или *-ат*) заменяется существующее окончание тривиального названия. Например: бензойная кислота — бензоат; фталевая кислота — фталат.

Таблица 18

Названия карбоксильных кислот

Карбоксильная кислота	Название: по правилам IUPAC *	Название: тривиальное
$HCOOH$	Метановая (водородокарбоксильная, или водородокарбоновая)	Муравьиная
CH_3COOH	Этановая (метанкарбоксильная, или метанкарбоновая)	Уксусная
CH_3CH_2COOH	Пропановая	Пропионовая, метилуксусная**
$CH_3(CH_2)_2COOH$	Бутановая	Масляная, этилуксусная**
$CH_3(CH_2)_3COOH$	Пентановая	Валериановая, пропилуксусная**
$CH_3(CH_2)_4COOH$	Гексановая	Капроновая, бутилуксусная**
$CH_3(CH_2)_5COOH$	Гептановая	Энантовая, пентилуксусная**
$CH_3(CH_2)_6COOH$	Октановая	Каприловая, гексилуксусная**
$CH_3(CH_2)_7COOH$	Нонановая	Пеларгоновая
$CH_3(CH_2)_8COOH$	Декановая	Каприновая
$CH_3(CH_2)_{14}COOH$	Гексадекановая	Пальмитиновая
$CH_3(CH_2)_{16}COOH$	Октадекановая	Стеариновая
$CH_3(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_5{-}COOH$	9-Октадеценовая (октадецен-9-овая)	Олеиновая (*цис-*)
$CH_3(CH_2)_4CH{=}CHCH_2CH{=}CH(CH_2)_7COOH$	9,12-Октадекадиеновая	Линолевая (*цис-, цис-*)
$CH_3CH_2CH{=}CHCH_2CH{=}CHCH_2CH{=}CH(CH_2)_7COOH$	9,12,15-Октадекатриеновая	Линоленовая (*цис-, цис-, цис-*)

Продолжение табл. 18

Карбоксильная кислота	Название	
	по правилам IUPAC	тривиальное
$HOOC—COOH$	Этандикислота (дикарбоксильная)	Щавелевая
$HOOCCH_2COOH$	Пропандикислота (метандикарбоксильная)	Малоновая
$HOOC(CH_2)_2COOH$	Бутандикислота (1, 2-этандикарбоксильная или этандикарбоновая 1, 2-кислота)	Янтарная
$HOOC(CH_2)_3COOH$	Пентандикислота (1, 3-пропандикарбоксильная)	Глутаровая
$HOOC(CH_2)_4COOH$	Гександикислота (1, 4-бутандикарбоксильная)	Адипиновая
$HOOC(CH_2)_5COOH$	Гептандикислота (1, 5-пентандикарбоксильная)	Пимелиновая
$HOOC(CH_2)_6COOH$	Октандикислота (1, 6-гександикарбоксильная)	Пробковая
$HOOC(CH_2)_7COOH$	Нонандикислота (1, 7-гептандикарбоксильная)	Азеалиновая
$HOOC(CH_2)_8COOH$	Декандикислота (1,8-октандикарбоксильная)	Себациновая
CH_3 | $HOOCCHCOOH$	Метилпропандикислота (1,1-этандикарбоксильная)	Метилмалоновая**
$H—C—COOH$ ‖ $H—C—COOH$	*цис*-Бутендикислота (*цис*-1,2-этендикарбоксильная)	Малеиновая
$HOOC—C—H$ ‖ $H—C—COOH$	*транс*-Бутендикислота (*транс*-1,2-этендикарбоксильная)	Фумаровая
$CH_2=CH—COOH$	Пропеновая (этенкарбоксильная)	Акриловая, винилуксусная**
CH_3 | $CH_2=C—COOH$	Метилпропеновая (пропен-2-карбоксильная)	Метакриловая
CH_3 | $CH_3—CH—COOH$	Метилпропановая (2-пропанкарбоксильная)	Изомасляная, изопропилуксусная**
CH_3 / CH_3 CH CH_2COOH	2-Метилбутановая (2-метил-1-пропанкарбоксильная)	Изовалериановая, изобутилуксусная**
$COOH$ / $HOOCCH_2$ CH CH_2COOH	3-Метилпентантрикислота (1,2,3-пропантрикарбоксильная)	—
$COOH$		

H—C COOH		
$CH_2{=}CH-COOH$	Пропеновая (этенкарбоксильная)	Акриловая, винилуксусная**
$CH_3-\overset{CH_3}{C}-COOH$	Метилпропеновая (пропен-2-карбоксильная)	Метакриловая
$CH_3-\overset{CH_3}{CH}-COOH$	Метилпропановая (2-пропанкарбоксильная)	Изомасляная, изопро...

$CH_3-\overset{CH_3}{CH}-CH_2COOH$	2-Метилбутановая (2-метил-1-пропанкарбоксильная)	Изовалериановая, изобутилуксусная**
$HOOCCH_2-\overset{COOH}{CH}-CH_2COOH$	3-Метилпентантрикислота (1,2,3-пропантрикарбоксильная)	-
COOH	Фенилметановая (бензенкарбоксильная)	Бензойная***
COOH, COOH	*о*-Бензендикарбоксильная	*о*-Фталевая (фталевая)
HOOC— —COOH	*п*-Бензендикарбоксильная	*п*-Фталевая (терефталевая)
COOH	1-Нафталенкарбоксильная	α-Нафтойная
N, —COOH	3-Пиридинкарбоксильная	Никотиновая (витамин PP)

Продолжение табл. 18

Карбоксильная кислота	Название	
	по правилам IUPAC	тривиальное
$C_4H_3O{-}COOH$	2-Фуранкарбоксильная	Пирослизевая
$C_6H_5{-}CH_2COOH$	Фенилэтановая (фенилметанкарбоксильная)	Фенилуксусная**
$C_6H_5{-}CH_2CH_2COOH$	3-Фенилпропановая (2-фенил-1-этанкарбоксильная)	β-Фенилпропионовая, бензилуксусная**

* Приведенные в скобках названия по правилам женевской номенклатуры даны не для всех примеров, так как их легко можно вывести по аналогии

** Рациональное название.

*** Тривиальное название, принятое правилами IUPAC в качестве систематического

Таблица 19

Названия ацильных радикалов

Радикал	Название	
	систематическое	тривиальное
$H-C(=O)-$	Метаноил	Формил
$CH_3-C(=O)-$	Этаноил, метанкарбонил	Ацетил
$CH_3CH_2-C(=O)-$	Пропаноил, этанкарбонил	Пропионил
$C_6H_5-C(=O)-$	Бензенкарбонил	Бензоил
$-C(=O)-CH_2-C(=O)-$	Пропандиоил, метандикарбонил	—

Примеры названий карбоксилатных анионов и соответствующих солей приведены в табл. 20.

Таблица 20

Названия карбоксилатных анионов и солей карбоксильных кислот

Структурная формула	Название	
	систематическое	тривиальное
$HCOO^-$	Метаноат-ион	Формиат-ион
$HCOOK$	Метаноат калия	Формиат калия
CH_3COO^-	Этаноат-ион (метанкарбоксилат-ион)	Ацетат-ион
C_6H_5COONa	Фенилметаноат натрия (бензенкарбоксилат натрия)	Бензоат натрия
$HOOC-COO^-$	Этаноатовая кислота (карбоксилаткарбоксильная кислота)	Оксалат-моноанион (кислый оксалат-ион)
$^-OOC-CH_2-COO^-$	Пропандиоат-ион (метандикарбоксилат-ион)	Малонат-дианион

Соединения, характеризующиеся функциональной группой $-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-O-$ называются *сложными эфирами карбоксильных кислот*. Классическое представление о сложных эфирах основано на рассмотрении их в качестве продукта отнятия воды от молекулы спирта и молекулы водородной кислоты за счет гидроксильной группы первой и атома водорода второй. Для карбоксильных кислот это может быть представлено схемой

$$R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-O-H+H-O-R' \longrightarrow R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-O-R'+H_2O$$

Аналогичную схему можно составить для любой кислоты, включая минеральные, например

$$\begin{matrix}{}^{-}O \\ O\end{matrix}\!\!>\overset{+}{N}-O-H+H-O-R \longrightarrow R-O-\overset{+}{N}\!\!<\!\begin{matrix}O^{-} \\ O\end{matrix} + H_2O$$

$$R-O-H+H-O-\underset{\underset{\displaystyle O}{\|}}{\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{S}}-O-H+H-O-R \longrightarrow R-O-\underset{\underset{\displaystyle O}{\|}}{\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{S}}-O-R+2H_2O$$

Если это определение распространить и на негидроксильные кислоты, то к сложным эфирам следовало бы отнести также галогениды и нитрилы (ц и а н и д ы)

$$R-O-H+H-Cl \longrightarrow R-Cl+H_2O$$
$$R-O-H+H-C\equiv N \longrightarrow R-C\equiv N+H_2O$$

В одном из вариантов тривиальной номенклатуры сложных эфиров указываются кислота и спирт, из которых получен сложный эфир: этиловый эфир уксусной кислоты, или уксусноэтиловый эфир,— из этилового спирта и уксусной кислоты; изобутиловый эфир азотной кислоты, или азотноизобутиловый эфир,— из изобутилового спирта и азотной кислоты и т. д.

Более краткие названия получаются, если исходить из аналогии с номенклатурой солей соответствующих кислот, причем название спиртового алкила ставят перед названием аниона кислоты: этилацетат, изобутилнитрат и т. д.*. Оба эти способа приняты в систематической номенклатуре.

Примеры названий сложных эфиров приведены в табл. 21.

Обычно для простых случаев чаще всего употребляются тривиальные названия.

---

* Названия солей с указанием металла после приведения наименования аниона кислоты является особенностью русского языка. На большинстве других языков говорится: натрий ацетат, кальций оксалат и т. д.

Таблица 21

Названия сложных эфиров

Сложный эфир	Название	
	систематическое	тривиальное
$HCOOCH_3$	Метилметаноат, метилводородкарбоксилат	Метилформиат, метиловый эфир муравьиной кислоты
$CH_3COOCH(CH_3)_2$	Метилэтилэтаноат, изопропилэтаноат, изопропилметанкарбоксилат	Изопропилацетат, изопропиловый эфир уксусной кислоты
$C_6H_5COOC_6H_5$	Фенилфенилметаноат, фенилбензенкарбоксилат	Фенилбензоат, фениловый эфир бензойной кислоты
$C_6H_4(COOCH_3)_2$ (бензольное кольцо с двумя группами –COOCH₃ в о-положении)	Диметил-*о*-бензендикарбоксилат	Диметилфталат, диметил-*о*-фталат
C_2H_5ONO	Этилнитрит	Этиловый эфир азотистой кислоты
$CH_3OSO_2OCH_3$	Диметилсульфат	Диметиловый эфир серной кислоты
$C_6H_5SO_2OC_6H_5$	Фенилбензенсульфонат	Фениловый эфир бензенсульфокислоты
$H_3C{-}P({=}O)(OCH_3)(OC_2H_5)$	Метилэтилметилфосфонат	Смешанный метиловоэтиловый эфир метилфосфоновой кислоты

Амины и аммониевые ионы (соли)

Аминами называются соединения, получаемые путем замещения атомов водорода в аммиаке какими-либо радикалами. В зависимости от числа замещенных атомов водорода различают первичные $R{-}NH_2$, вторичные $R{-}NH{-}R'$ и третичные $R{-}N(R''){-}R'$ амины.

Один из вариантов правила образования названий аминов, принятый в систематической номенклатуре, совпадает с рациональной номенклатурой аминов: к перечислению радикалов, соединенных с азотом, добавляется окончание *-амин*.

В другом варианте собственно систематической номенклатуры аминогруппа $-NH_2$ рассматривается в качестве заместителя. В этом случае к названию соединения присоединяют приставки *амино-*, *диамино-* и т. д. для обозначения функций первичных аминов. В случае вторичных и третичных аминов один или два радикала, связанных с азотом, рассматриваются в качестве заместителей в аминогруппе: CH_3NH- называется метиламиногруппой, $(CH_3)_2N$ — диметиламиногруппой и т. д Или наряду со всеми другими заместителями в скелетоводороде перечисляются также заместители у атомов азота в аминогруппах,

причем их положение обозначается буквой N (при дизамещении —N,N и т. д.) перед названиями заместителей.

Наличие нескольких аминогрупп в молекуле может обозначаться также окончаниями *-диамин*, *-триамин* и т. д.

Аммониевые катионы, получаемые путем присоединения протона к молекулам первичных, вторичных и третичных аминов, рассматриваются в качестве замещенных иона аммония NH_4^+. При замещении в последнем на радикалы всех четырех водородных атомов получаются *четвертичные аммониевые ионы*, которые называют, добавляя окончание *-аммоний* к перечислению радикалов-заместителей. Если четвертичный атом азота входит в состав гетероцикла, то в соответствующем названии окончание *-ин* заменяется на *-иний* и *-ол* на *-олий* (например, пиридиний и пиразолий) с указанием заместителя у четвертичного азота.

Примеры названий аминов и аммониевых соединений приведены в табл. 22.

Таблица 22

Названия аминов и аммониевых соединений

Соединение	Название
CH_3NH_2	Аминометан, метиламин
$H_2NCH_2CH_2NH_2$	1,2-Диаминоэтан, этилендиамин
$CH_3-CH(NHC_2H_5)-CH_3$	2-(Этиламино)-пропан, этилизопропиламин
$C_6H_5-NH_2$ (бензольное кольцо с группой NH_2)	Аминобензен, фениламин, анилин *
$C_6H_5N(CH_3)_2$	(Диметиламино)-бензен, N,N-диметиланилин, N,N-диметиламинобензен, диметилфениламин
$(CH_3)_2NCH_2CH_2CH_2N(CH_3)_2$	N,N,N,N-Тетраметил-1,3-диаминопропан; 1,3-*бис*-(диметиламино)-пропан, N,N,N,N-тетраметилтриметилендиамин
$[(C_2H_5)_3\overset{+}{N}H]I^-$	Иодистый триэтиламмоний
$[C_5H_5\overset{+}{N}-CH_3]Br^-$	Бромистый N-метилпиридиний
$[C_3H_3O\overset{+}{N}-CH(CH_3)_2]Cl^-$	Хлористый N-изопропил-1,3-оксазолий
$[(CH_3)_4\overset{+}{N}]OH^-$	Тетраметиламмония гидроксид, гидроокись тетраметиламмония

* Тривиальное название, принятое IUPAC в качестве систематического.

Производные гидроксильных кислот — это соединения, в которых кислотная гидроксильная группа замещена какой-либо другой функциональной группой. В случае карбоксильных кислот это могут быть продукты замещения кислорода карбонильной группы, а также соединения, полученные в результате замещения как гидроксильной группы, так и карбонильного кислорода. Здесь рассматриваются производные только карбоксильных кислот. Названия производных других гидроксильных кислот могут быть получены по аналогии.

Кроме уже рассмотренных сложных эфиров, следует отметить следующие наиболее важные классы соединений, являющиеся производными карбоксильных кислот.

1. Ортокислоты, или гидраты карбоксильных кислот. В этих соединениях карбоксильный кислород заменен на два гидроксила. Характеризуются наличием трех гидроксильных групп у одного и того же атома углерода: $RC(OH)_3$. Систематические названия образуются как в случае многоатомных спиртов. Могут называться по исходной кислоте с использованием приставки *орто-*.

2. Ортоэфиры карбоксильных кислот. Рассматриваются как результат замещения гидроксильных групп ортокислот на алкоксигруппы: $RC(OR')_3$. Называют их либо согласно номенклатуре простых эфиров, пользуясь приставками *триэтокси-* и т. д., либо исходя из названия соответствующей ортокислоты (см. табл. 23).

3. Ангидриды карбоксильных кислот. Рассматриваются как результат замены карбоксильного гидроксила на ацилоксигруппу $R-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-O-$ или как продукт отнятия воды от двух молекул карбоксильных кислот:

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH+H-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R \longrightarrow R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R+H_2O$$

откуда и название — *ангидриды*.

Различают симметричные и несимметричные ангидриды карбоксильных кислот. Названия симметричных ангидридов образуют, добавляя окончание *-ангидрид* к названию соответствующей кислоты.

4. Галогенангидриды кислот — результат замещения кислотного гидроксила на атом галогена. Известны фтор-, хлор-, бром- и иодангидриды кислот. Названия галогенангидридов карбоксильных кислот $\left(R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-F,\quad R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Cl \text{ и т. д.}\right)$ получают, добавляя окончание *-фторид*, *-хлорид* и т. д. к названию соответствующего ацильного радикала. В отечественной литературе чаще используется модификация, согласно которой название ацила следует после слова *фтористый*, *хлористый*, *бромистый* или *иодистый* соответственно. В простейших случаях чаще всего используются тривиальные названия ацильных радикалов.

5. **Амиды кислот** — результат замещения кислотного гидроксила на аминогруппу. Систематические названия амидов карбоксильных кислот $\left(R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH_2\right)$ образуют, добавляя окончание *-амид* к названию углеводорода с тем же числом углеродных атомов. Если один или оба атома водорода амидной аминогруппы замещены на радикалы, то либо пользуются окончаниями типа *-метиламид*, *-диэтиламид* и т. д., либо к названию соответствующего амида, добавляют приставки типа N-*метил*-, N,N-*диэтил*- и т. д.

Заменяя гидроксилы двух карбоксильных групп двухосновной кислоты на иминогруппу —NH—, получают *имиды* соответствующих кислот.

6. **Гидразиды кислот.** Результат замены кислотного гидроксила на гидразидную группу $—NH—NH_2$. Гидразиды карбоксильных кислот $R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH-NH_2$ называют, добавляя окончание *-гидразид* к названию соответствующего углеводорода.

7. **Имидолы.** Результат замены карбонильного кислорода карбоксильной группы на иминогруппу: $R-\overset{NH}{\overset{\|}{C}}-OH$. Представляют собой таутомерную форму амидов карбоксильных кислот*. Самостоятельное значение имеют сложные эфиры имидолов $-\overset{NH}{\overset{\|}{C}}-O-R$ — *алкилимидолаты.*

8. **Амидины** — результат замены карбоксильного карбонила на иминогруппу и гидроксила на аминогруппу: $-\overset{NH}{\overset{\|}{C}}-NH_2$. Называют амидины, добавляя окончание *-амидин* к названию соответствующего углеводорода.

9. **Нитрилы.** Результат замены карбонильного кислорода и гидроксила карбоксильной группы на трехвалентный азот: $R-C\equiv N$. Их можно считать также и сложными эфирами синильной кислоты, что отражено в их общем названии — *цианиды.*

Систематические названия нитрилов получают, добавляя окончание *-нитрил* к названию углеводорода с тем же числом углеродных атомов, либо окончания *-карбонитрил* вместо окончания *-карбоксильная кислота* в названии соответствующей карбоксильной кислоты.

Если нитрилы рассматривать как сложные эфиры, то их названия образуют, присоединяя к названию радикала окончание *-цианид.* Нитрилы можно также рассматривать как продукты замещения водородных атомов скелетоводорода на нитрильные группы: $R-C\equiv N$. В таком случае пользуются приставками *циано-*, *дициано-* и т. д.

10. **Производные угольной кислоты.** Благодаря наличию двух гидроксильных групп у угольной кислоты существуют производные, невозможные для других карбоксильных кислот (табл. 23).

* Понятие таутомерии рассматривается в гл. XIII.

Таблица 23

Классификация и номенклатура производных угольной кислоты

Соединение	Классификация	Принятое название
$R-O-C(=O)-O-R$	Эфиры	Диалкилкарбонаты
$Cl-C(=O)-OH$	Монохлорангидрид	Хлормуравьиная кислота
$Cl-C(=O)-Cl$	Дихлорангидрид	Фосген
$Cl-C(=O)-O-R$	Эфиры монохлорангидрида	Хлормуравьиные эфиры
$H_2N-C(=O)-OH$	Моноамид	Карбаминовая кислота
$H_2N-C(=O)-O-R$	Эфиры моноамида	Алкилкарбаматы, алкилуретаны
$H_2N-C(=O)-NH_2$	Диамид	Карбамид, мочевина
$H_2N-C(=O)-NH-NH_2$	Амидгидразид	Семикарбазид
$HO-C{\equiv}N$	Нитрил	Циановая кислота
$R-O-C{\equiv}N$	Эфиры нитрила	Алкилцианаты
$H_2N-C{\equiv}N$	Нитрил карбаминовой кислоты	Цианамид
$H_2N-C(=NH)-NH_2$	Амидин карбаминовой кислоты	Гуанидин
$HO-C(=S)-SH$	Дитиоугольная кислота	—
$RO-C(=S)-SH$	Эфир дитиоугольной кислоты	Алкилксантогеновая кислота

Существует единый способ образования систематических названий производных карбоксильных кислот общей формулы $R-C(=O)-X$. Для этого к названию скелетоводорода RH добавляется составное окончание в соответствии с характером заместителя X: *-карбонхлорид*, *-карбонамид*, *-карбонгидразид*, N,N-*диметилкарбонамид* и т. д.

Примеры названий производных карбоксильных кислот приведены в табл. 24.

Таблица 21

Названия производных карбоксильных кислот

Соединение	Название	
	систематическое	тривиальное
$HC(OH)_3$	Метантриол, тригидроксиметан (триоксиметан)	Ортомуравьиная кислота
$CH_3C(OC_2H_5)_3$	1,1,1-Триэтоксиэтан	Этиловый эфир ортоуксусной кислоты, триэтилортоацетат
$CH_3-C(=O)-O-C(=O)-CH_3$	Ангидрид этановой (или метанкарбоксильной) кислоты	Уксусный ангидрид, ацетангидрид *
$C_6H_5-C(=O)-O-C(=O)-C_6H_5$	Ангидрид бензенкарбоксильной кислоты	Бензойный ангидрид *
$CH_3-C(=O)-Cl$	Этаноилхлорид, метанкарбонхлорид	Хлористый ацетил, ацетилхлорид *
$C_6H_5-C(=O)-Br$	Бензенкарбонбромид	Бромистый бензоил, бензоилбромид *
$CH_3CH_2CH_2-C(=O)-NH_2$	Бутанамид, пропанкарбонамид	Амид масляной кислоты, бутирамид
$C_6H_5-C(=O)-N(C_3H_7)_2$	N,N-Дипропилфенилметанамид, N,N-дипропилбензенкарбонамид, фенилметандипропиламид, бензенкарбонилдипропиламид	N,N-Дипропилбензамид *
$C_5H_4N-C(=O)-NH_2$ (пиридин-3-ил)	3-Пиридинкарбонамид	Никотинамид
$C_6H_4(CO)_2NH$	*о*-Бензендикарбонимид	Фталамид *
$CH_2-C(=O)-NH-C(=O)-CH_2$ (цикл)	1,2-Этандикарбонимид	Сукцинимид, имид янтарной кислоты
$CH_3-C\equiv N$	Этаннитрил цианометан	Ацетонитрил, нитрил уксусной кислоты, метилцианид, цианистый метил

* Тривиальные названия, принятые IUPAC в качестве систематических названий.

Часть органических соединений, содержащих в молекуле один или несколько атомов серы, имеют свои кислородные аналоги. Такие соединения рассматриваются как тиопроизводные соответствующих кислородных соединений.

Тиолами (тиоспиртами или меркаптанами) называются соединения, содержащие —SH-группу. Их называют аналогично соответствующим спиртам, но вместо окончания *-ол*, *-диол* и т. д. ставят *-тиол*, *-дитиол* и т. д. Иногда пользуются также приставкой *меркапто-* для обозначения заместителя —SH.

В случае тиоальдегидов $(-\overset{H}{\overset{|}{C}}=S)$ применяют окончание *-тиал*, а тиокетонов $(-\overset{|}{C}=S)$ — *-тион* вместо *-ал* и *-он* для альдегидов и кетонов.

Для монотиокислот пользуются окончанием *-тиокислота*, если положение атома серы (замещает она карбонильный или гидроксильный кислород) не уточнено. Если атомом серы заменен гидроксильный кислород карбоксильной группы, применяется окончание *-тиоловая кислота*, если карбонильный — *-тионовая кислота*.

Сульфиды, или тиоэфиры (R—S—R′), дисульфиды (R—S—S—R′), сульфоксиды $\left(R-\overset{O}{\overset{\|}{S}}-R'\right)$ и сульфоны $\left(R-\underset{\underset{O}{\|}}{\overset{\overset{O}{\|}}{S}}-R'\right)$ называют по аналогии с простыми эфирами, заменяя приставку *алкокси-* полным названием радикала с добавлением к нему приставки *-тио-*, *-дитио-*, *-сульфинил-* или *-сульфонил-* соответственно. В рациональной номенклатуре используются окончания *-сульфид*, *-дисульфид*, *-сульфоксид* и *-сульфон*, добавляемые к перечню радикалов R и R′.

Сульфиновые кислоты $\left(R-\overset{O}{\overset{\|}{S}}-OH\right)$ и сульфоновые кислоты $\left(R-\underset{\underset{O}{\|}}{\overset{\overset{O}{\|}}{S}}-OH\right)$ называют аналогично карбоксильным кислотам, пользуясь окончаниями *-сульфиновая кислота* и *-сульфоновая кислота* соответственно. В женевской номенклатуре вместо последнего окончания принято *-сульфокислото*, а также общее название класса *сульфокислоты*, по настоящее время используемые в советской химической литературе. Рассматривая сульфино- и сульфогруппы в качестве заместителей, следует пользоваться приставками *сульфино-* и *сульфо-*.

Сульфиновым и сульфоновым кислотам соответствуют производные, получаемые путем замещения гидроксильной группы,— галогенангидриды, сложные эфиры, амиды и гидразиды.

Примеры названий серусодержащих соединений приведены в табл. 25.

Таблица 25

Названия серусодержащих соединений

Соединение	Название	
	систематическое *	рациональное (тривиальное)
CH_3CH_2SH	Этантиол, меркаптоэтан	Тиоэтиловый спирт, этилмеркаптан
C_6H_5SH	Бензентиол, меркаптобензол	Тиофенол
$CH_3CH_2-C(=S)-H$	Пропантиал	Тиопропионовый альдегид
$CH_3-C(=S)-CH_2CH_2CH_3$	2-Пентантион	Метилпропилтиокетон
CH_3-S-CH_3	Метилтиометан	Диметилсульфид
$CH_3-S-S-CH_2-CH_3$	Метилдитиоэтан	Метилэтилдисульфид
$CH_3-S(=O)-CH_3$	Метилсульфинилметан	Диметилсульфоксид
$CH_3CH_2-S(=O)_2-CH_2CH_2CH_3$	Этилсульфонилпропан	Этилпропилсульфон
$C_6H_5-S(=O)_2-OH$	Бензенсульфоновая кислота (бензолсульфокислота), сульфобензен	—
$C_{10}H_5(SO_3H)_3$ (1,3,7-; HO_3S–, SO_3H, SO_3H на нафталиновом ядре)	1,3,7-Нафталентрисульфоновая кислота, 1,3,7-трисульфонафтален	—
$CH_3-C_6H_4-S(=O)_2-Cl$	*п*-Толуенсульфонхлорид, (*п*-толуолсульфохлорид)	Хлорангидрид *п*-толуолсульфокислоты
$CH_3-C_6H_4-S(=O)_2-O-C_6H_5$	Фенил-*п*-толуенсульфонат	Фениловый эфир *п*-толуолсульфокислоты, фенилтозилат
$C_6H_5-S(=O)_2-NH_2$	Бензенсульфонамид (бензолсульфамид), сульфаминобензен	—

* Названия по женевской номенклатуре, употребляющиеся в химической литературе, приведены в скобках.

Аминам полностью аналогичны *фосфины* и *арсины*, замещенным ионам аммония — замещенные ионы *фосфония* и *арсония*. Соответствующие названия образуют с помощью окончания *-фосфин*, *-арсин*, *-фосфоний* и *-арсоний*.

Заменяя на радикалы один или два гидроксила фосфорной $PO(OH)_3$ и арсеновой $AsO(OH)_3$ кислот, получают фосфониевые, фосфиновые, арсониевые и арсиновые кислоты

$C_6H_5{-}P(=O)(OH)_2$

бензенфосфоновая кислота, фосфонобензен

$(CH_3)(C_2H_5)P(=O){-}OH$

метилэтилфосфиновая кислота

$C_{10}H_7{-}As(=O)(OH)_2$

2-нафталенарсоновая кислота, 2-арсононафталeн

$(C_2H_5)_2As(=O){-}OH$

диэтиларсиновая кислота

Этим кислотам (как и карбоксильным) также соответствуют галогенангидриды, сложные эфиры, амиды и гидразиды.

КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Отличительным признаком кремнийорганических соединений является наличие в молекуле связи C—Si.

Замещая в силане SiH_4 один или несколько атомов водорода на радикалы, получают *замещенные силаны*. Их называют, добавляя окончание *-силан* к перечислению радикалов:

$$(CH_3)_2CH{-}Si(CH_3)(H){-}CH_2CH_2CH_2CH_3$$

метилизопропилбутилсилан

Ортокремниевая кислота $Si(OH)_4$, аналогичная ортоугольной кислоте, дает эфиры ортокремниевой кислоты, которые номенклатурно рассматриваются также в качестве замещенных силанов, например тетраметоксисилан $Si(OCH_3)_4$.

Часть атомов водорода силана может быть заменена также атомами галогена: диметилдихлорсилан и т. д.

Среди гидроксильных производных силана типа $RSi(OH)_3$, $R_2Si(OH)_2$ и R_3SiOH различают алкилтригидроксисиланы, или силантриолы, диалкилдигидроксисиланы, или силандиолы, и триалкилоксисиланы, или силанолы.

Возможны и другие типы замещенных силанов, которые можно рассматривать как продукты замещения атома углерода на атом кремния в различных органических соединениях.

Соединения, содержащие группировки атомов $-\overset{|}{\underset{|}{Si}}-O-\overset{|}{\underset{|}{Si}}-$ называются силоксанами. По количеству атомов кремния различают замещенные дисилоксаны, трисилоксаны, тетрасилоксаны и т. д.:

$$C_3H_7-\overset{C_2H_5}{\underset{CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{Si^1}}}}-O-\overset{C_2H_5}{\underset{CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{Si^2}}}}-C_3H_7$$

1,2-диметил-1,2-диэтил-1,2-дипропилдисилоксан

$$CH_3O-\overset{CH_3}{\underset{C_6H_5}{\overset{|}{\underset{|}{Si^1}}}}-O-\overset{CH_3}{\underset{C_6H_5}{\overset{|}{\underset{|}{Si^2}}}}-O-\overset{CH_3}{\underset{C_6H_5}{\overset{|}{\underset{|}{Si^3}}}}-OCH_3$$

1,3-диметокси-1,2,3-триметил-1,2,3-трифенилтрисилоксан

$$C_6H_5-\overset{C_6H_5}{\underset{C_6H_5}{\overset{|}{\underset{|}{Si}}}}-O-\overset{C_6H_5}{\underset{C_6H_5}{\overset{|}{\underset{|}{Si}}}}-O-\overset{C_6H_5}{\underset{C_6H_5}{\overset{|}{\underset{|}{Si}}}}-O-\overset{C_6H_5}{\underset{C_6H_5}{\overset{|}{\underset{|}{Si}}}}-C_6H_5$$

декафенилтетрасилоксан

МЕТАЛЛОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Металлорганическими называются соединения, в которых атом металла непосредственно связан ковалентной связью с атомом углерода. Их названия образуют, добавляя название металла к перечню названий радикалов, непосредственно с ним связанных. Если с металлом, кроме того, связаны атомы галогена, то это отражается в применении номенклатуры соответствующих галогенидов:

$CH_3-Zn-CH_3$ диметилцинк; $CH_3-Hg-C_2H_5$ метилэтилртуть; $C_3H_7-Mg-C_3H_7$ дипропилмагний; C_2H_5MgI этилмагнийиодид; $(C_2H_5)_2SnCl_2$ диэтилдихлоролово

7. КЛАССИФИКАЦИЯ И НОМЕНКЛАТУРА СОЕДИНЕНИЙ СО СМЕШАННЫМИ ФУНКЦИЯМИ

В молекулах соединений со смешанными функциями содержится несколько функциональных групп разной природы. В систематической номенклатуре этих соединений не требуется вводить какие-либо особые дополнительные правила, за исключением установления определенной последовательности («старшинства») перечисления функциональных групп.

При знакомстве с элементарными основами системы органических соединений рассмотрение таких соединений ограничивается в основном бифункциональными производными, поэтому последовательность перечисления функциональных групп имеет небольшое практическое значение. Однако в случае особо важных классов соединений со смешанными функциями (сахара, аминокислоты) строго систематическая номенклатура применяется мало и необходимо знакомство с тривиальными названиями и построенными на их основе частными вариантами систематических названий.

Простейшие смешанные производные, такие, как галогенокислоты, нитрофенолы и др., номенклатура которых полностью построена по принципам, изложенным выше, особо рассматриваться не будут.

В бифункциональных производных обычно выделяют «главную» функциональную группу, рассматривая их как продукты введения дополнительных заместителей в соответствующие монофункциональные производные. Например, соединения, содержащие как карбоксильную группу, так и атомы галогена, рассматривают в качестве галогенсодержащих кислот, а не галогенидов, в молекулах которых присутствует карбоксильная группа. Также и в других сочетаниях принято считать галогены «побочными» функциями, выделяя в качестве главных гидроксильную, альдегидную, аминогруппу и т. д. По сравнению с гидроксильной или карбоксильной группами нитрогруппа считается вторичной функцией и т. д.

ЭФИРЫ МНОГОАТОМНЫХ СПИРТОВ. ПОЛУАЦЕТАЛИ И АЦЕТАЛИ

Если в многоатомном спирте заменить часть гидроксильных групп алкоксигруппами, получается соединение, одновременно относящееся к классам как спиртов, так и простых эфиров

$$CH_3-O-CH_2-CH_2-OH$$

2-метоксиэтанол (монометиловый эфир этиленгликоля, метил-3-оксиэтиловый эфир)

Соединения, в которых гидроксил и алкоксигруппа соединены с одним и тем же атомом углерода, называются *полуацеталями*:

$$CH_3-CH\begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown OC_2H_5 \end{matrix}$$

1-этоксиэтанол

Соединения, в которых две алкоксигруппы связаны с одним и тем же атомом углерода, образуют класс *ацеталей*:

$$CH_3-CH\begin{matrix} \diagup OC_2H_5 \\ \diagdown OC_2H_5 \end{matrix}$$

1,1-диэтоксиэтан, или диэтилацеталь уксусного альдегида

Последнее название отражает отнесение ацеталей к соответствующим альдегидам или кетонам. Ацетали являются диэфирами гидратных форм альдегидов или кетонов (диолов типа $>C(OH)_2$), а полуацетали — моноэфирами.

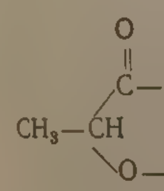
ГИДРОКСИ- (ОКСИ-) И ФЕНОЛОКИСЛОТЫ. ЛАКТИДЫ, ЛАКТОНЫ И ДЕПСИДЫ

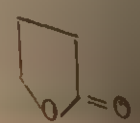
В этом разделе рассматриваются соединения, содержащие наряду с одной или несколькими карбоксильными группами одну или несколько спиртовых или фенольных гидроксилов.

Номенклатура гидрокси- и фенолокислот

Кислота	Название: систематическое	Название: тривиальное или полутривиальное
	Одноосновные двухатомные гидрокислоты	
$HO-CH_2-COOH$	Гидроксиэтановая, или гидроксиметанкарбоксильная	Оксиуксусная, или гликолевая*
$CH_3-\overset{*}{C}H(OH)-COOH$ (D-, L-)	2-Гидроксипропановая, или 1-гидрокси-1-этанкарбоксильная	α-Оксипропионовая, молочная * или этилиденмолочная
$HO-CH_2-CH_2-COOH$	3-Гидроксипропановая, или 2-гидрокси-1-этанкарбоксильная	β-Оксипропионовая *, или этиленмолочная
$HO-(CH_2)_3-COOH$	4-Гидроксибутановая, или 3-гидрокси-1-пропанкарбоксильная	γ-Оксимасляная *
	Более чем двухатомные гидрокислоты	
$CH_2(OH)-CH(OH)-COOH$ (D-, L-)	2,3-Дигидроксипропановая, или 1,2-дигидрокси-1-этанкарбоксильная	Глицериновая * (одноосновная трехатомная кислота)
$HOOC-CH_2-C(OH)(COOH)-CH_2-COOH$	2-Гидрокси-1,2,3-пропантрикарбоксильная	Лимонная * (трехосновная четырехатомная кислота)
	Фенолокислоты	
$C_6H_4(OH)COOH$ (COOH, OH — в орто-положении)	2-Гидроксибензойная или о-гидроксибензойная	Салициловая *
$(HO)_3C_6H_2COOH$ (HO, HO, HO; COOH)	3,4,5-Тригидроксибензойная	Галловая *

* Эти названия наиболее распространены в литературе.





В зависимости от числа карбоксильных и гидроксильных групп пользуются понятиями основности и атомности гидрокси- и фенолокислот: суммарное число карбоксильных и гидроксильных групп равно атомности, число карбоксильных групп — основности.

Взаимное расположение карбоксильной группы и спиртового гидроксила в гидроксикислотах часто принято обозначать буквами греческого алфавита. В α-гидрокислотах карбоксильная и гидроксильная группы находятся у одного и того же атома углерода, в β-гидроксикислотах они связаны с соседними углеродными атомами и т. д.

Простейшими гидроксилотами являются одноосновные двухатомные или моногидроксимонокарбоксильные кислоты.

В табл. 26 приведены некоторые примеры гидрокси- и фенолокислот.

Гетероциклические соединения, представляющие собой сложные диэфиры, образованные за счет карбоксильных и гидроксильных групп двух α-гидроксикислот, называются *лактидами*:

$-2H_2O$ — или

лактид гликолевой кислоты

$-2H_2O$

лактид молочной кислоты

Гетероциклические соединения, представляющие собой внутренние сложные эфиры, образованные за счет гидроксильной и карбоксильной групп одной и той же молекулы гидроксикислоты, называются *лактонами*. Последние могут существовать в виде α,-, β-, γ-, δ-лактонов и т. д., соответствующих α-, β-, γ-, δ-гидроксикислотам и т. д. α- и β-Лактоны, будучи трех- и четырехчленными циклами, характеризуются искаженными валентными углами и относятся к напряженным системам. γ- и δ-Лактоны (пяти- и шестичленные циклы) наиболее устойчивы и характерны:

или — или

γ-бутиролактон

δ-валеролактон

В систематической номенклатуре лактоны гидроксикислот называют, добавляя окончание *-олид* к названию соответствующего алкана, считая также углеродный атом карбоксильной группы. Положение гидроксильной группы обозначается соответствующей цифрой, остальные заместители, а также кратные связи называют согласно общим правилам. Систематические названия γ-бутиролактона и δ-валеролактона — 4-бутанолид и 5-пентанолид.

Сложные эфиры, образованные за счет фенольных гидроксилов и карбоксильных групп фенолокислот, называются *депсидами*. Различают ди-, тридепсиды и т. д., в соответствии с числом сложноэфирных связей депсидного типа

дидепсид галловой кислоты

тридепсид галловой кислоты

Алкоксикислоты (простые эфиры, образованные за счет гидроксильных групп гидроксикислот и каких-либо спиртов), а также сложные эфиры, образованные за счет гидроксильных групп гидроксикислот и карбоксильных групп других карбоксильных кислот, либо за счет карбоксильных групп гидроксикислот и гидроксилов тех или иных спиртов, называют, исходя из общих номенклатурных правил для простых и сложных эфиров

ацетат салициловой кислоты (аспирин)

фенилсалицилат (салол)

ГИДРОКСИАЛЬДЕГИДЫ (ОКСИАЛЬДЕГИДЫ) И ГИДРОКСИКЕТОНЫ (ОКСИКЕТОНЫ). МОНОСАХАРИДЫ

Из этой группы веществ наиболее важны соединения, содержащие только одну альдегидную или кетогруппу и одну или несколько гидроксильных групп — *моно-* и *полигидроксиальдегиды* и *моно-* и *полигидроксикетоны*.

Полигидроксиальдегиды и полигидроксикетоны, способные к замыканию пяти- или шестичленных окисных циклов вследствие внутримолекулярного образования полуацетальных связей за счет одной из гидроксильных групп и альдегидной или кетонной карбонильной группы, принято объединять в общую группу соединений, называемых

простыми сахарами или *моносахаридами*. Так как они имеют наибольшее практическое значение, им уделяется большее внимание при рассмотрении этого класса соединений.

Поскольку все моносахариды обладают асимметрическими атомами углерода, особое значение для их систематизации приобретают представления об оптической и диастереоизомерии, в том числе и об абсолютных *D*- и *L*-конфигурациях.

Простейшими гидроксикарбонильными соединениями являются гидроксиэтанол (гликолевый альдегид) $HOCH_2CHO$ и гидроксипропанон (оксиацетон) $HOCH_2COCH_3$. Эти соединения не имеют прямого отношения к моносахаридам.

Простейшие дигидроксиальдегид и дигидроксикетон — глицериновый альдегид (2,3-дигидроксипропаналь) и диоксиацетон (1,3-дигидроксипропанон) не способны давать устойчивых циклических окисных форм. В то же время глицериновый альдегид принят в качестве ключевого соединения при определении принадлежности оптически активных соединений к *D*- или *L*-ряду.

Относящиеся к моносахаридам (монозам) полигидроксиальдегиды называются *альдозами*, полигидроксикетоны — *кетозами*. На стр. 152 рассмотрена система альдоз, выводимая из глицеринового альдегида.

Конфигурация оптических изомеров глицеринового альдегида и их отнесение к *D*- или *L*-ряду может быть представлена следующим образом:

$$\begin{array}{c} CHO \\ | \\ H-\!\!-\!\!\!\!-C-\!\!\!\!-\!\!-OH \\ | \\ CH_2OH \end{array} \qquad\qquad \begin{array}{c} CHO \\ | \\ HO-\!\!-\!\!\!\!-C-\!\!\!\!-\!\!-H \\ | \\ CH_2OH \end{array}$$

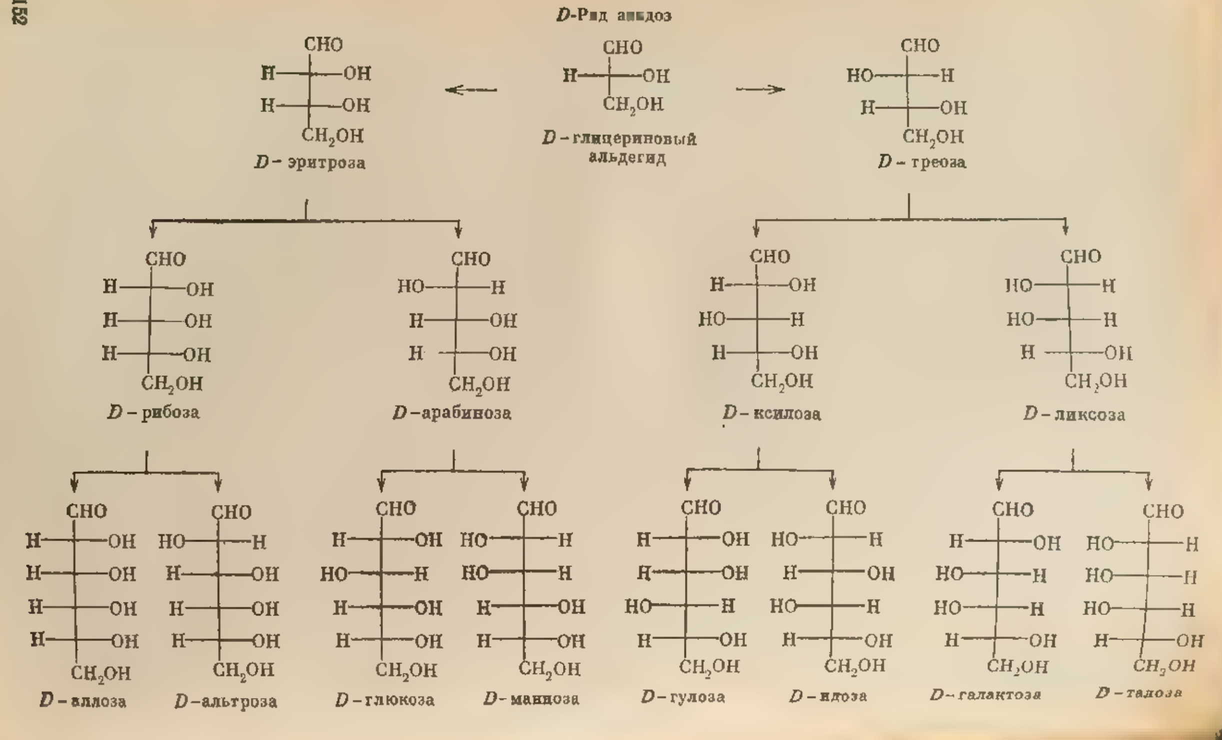
D (+)-глицериновый альдегид (правовращающая форма) — *L* (−)-глицериновый альдегид (левовращающая форма)

Рентгенографически установлено, что приведенные пространственные конфигурации глицеринового альдегида соответствуют реальным (абсолютным) пространственным конфигурациям соответствующих форм

Все альдозы, относящиеся к *D*-ряду, могут быть получены из *D*-глицеринового альдегида путем последовательного внедрения рядом с альдегидной группой гидроксиметиленовых групп. Они могут обладать либо $D\text{-}\left(H-\overset{|}{\underset{|}{C}}-OH\right)$, либо *L*-конфигурацией $\left(HO-\overset{|}{\underset{|}{C}}-H\right)$, однако это не влияет на принадлежность соединения к *D*-ряду, так как она определяется только конфигурацией у того асимметрического углеродного атома, который берет начало от глицеринового альдегида.

Аналогично из *L*-глицеринового альдегида можно вывести все *L*-альдозы.

D- и *L*-глицериновые альдегиды играют роль ключевых структур при определении абсолютной конфигурации и других классов соединений. Любое соединение, которое может быть получено из *D*-глицеринового альдегида без изменения конфигурации асимметрического


D-Ряд альдоз
D-глицериновый альдегид
D-эритроза
D-треоза
D-рибоза
D-арабиноза
D-ксилоза
D-ликсоза
D-аллоза
D-альтроза
D-глюкоза
D-манноза
D-гулоза
D-идоза
D-галактоза
D-талоза

центра, считается принадлежащим к D-ряду. Точно так же устанавливается принадлежность соединений к L-ряду.

В соответствии с суммарным числом m гидроксильных и карбонильных атомов к и с л о р о д а (а не атомов углерода!) моносахариды подразделяются на альдо- и кетотриозы ($m=3$), альдо- и кетотетрозы ($m=4$), альдо- и кетопентозы ($m=5$), альдо- и кетогексозы ($m=6$) и т. д. В природе распространены в основном пентозы и гексозы. Разные D-гексозы диастереоизомерны друг с другом, как и разные D-пентозы и обе D-тетрозы.

Циклические полуацетальные формы моноз с пятичленными циклами, исходя из названий соответствующих кислородсодержащих гетероциклов, называют фуранозами, с шестичленными циклами — *пиранозами*. Взаимосвязь между нециклической и циклической формами иллюстрирует следующая схема:

```
R—C=O                      ┌──────────┐         ┌──────────────┐
  |                  R—C—[OH]         |     [HO]—C—R          |
 (CHOH)x       →       |              O          |            O
  |                  (CHOH)x          |       (CHOH)x         |
H—C—OH                 |              |          |            |
  |                  H—C──────────────┘       H—C─────────────┘
 CH2OH                 |                         |
                      CH2OH                     CH2OH
```

альдоза или кетоза со свободной альдегидной или кетонной группой (оксоформа)

α-форма; β-форма — циклическая (полуацетальная) форма

(здесь R в случае альдозы — H и в случае кетозы — CH_2OH.)

Циклическая форма содержит на один асимметрический углерод больше, чем форма с открытой цепью, обладающая свободной альдегидной или кетонной группой. Следовательно, каждый моносахарид может существовать в двух диастереоизомерных циклических формах. Полуацетальная гидроксильная группа (заключена в рамку) называется *глюкозидным гидроксилом*.

Если пространственная конфигурация у полуацетального углеродного атома совпадает с конфигурацией у углеродного атома, определяющей принадлежность данной монозы к D- или L-ряду, то такая циклическая форма называется α-формой. Если конфигурации различны, то мы имеем дело с β-формой.

Альдотетрозы могут существовать только в одной циклической форме — фуранозной. Для альдопентоз и альдогексоз возможны как фуранозная, так и пиранозная формы, причем каждая из них в α- и β-формах. Следовательно, каждой альдопентозе или альдогексозе соответствует по существу пять разных, изомерных друг другу соединений, способных превращаться друг в друга, согласно схеме образования и гидролиза полуацеталей (см. стр. 369). Каждая из этих форм имеет свое номенклатурное название.

Рассмотрим это на примере α-глюкозы.

α-форма пиранозы
α-D-(1,5)-глюкоза
α-D-глюкопираноза

β-форма пиранозы
β-D-(1,5)-глюкоза
β-D-глюкопираноза

оксоформа

α-форма фуранозы
α-D-(1,4)-глюкоза
α-D-глюкофураноза

β-форма фуранозы
β-D-(1,4)-глюкоза
β-D-глюкофураноза

На этой схеме циклические формы изображены формулами Хеуорса, дающими более правильное представление о пространственном расположении атомов в молекуле*. Принадлежность той или иной формы к α- или β-варианту определяет пространственная конфигурация атома углерода C^2, соседнего с полуацетальным атомом углерода C^1, которая либо совпадает (например, в случае глюкозы), либо противоположна (например, в случае маннозы) конфигурации у «ключевого» углеродного атома C^5. Их относительное *цис*-положение соответствует α-форме, *транс*-положение — β-форме. α-Фуранозная и α-пиранозная формы для кетозы D-фруктозы могут быть изображены следующими формулами:

оксоформа D-фруктозы

α-D-(2,5)-фруктоза
α-D-фруктофураноза

α-D-(2,6)-фруктоза
α-D-фруктопираноза

* Полуацетальные (гликозидные) гидроксильные группы заключены в кружок.

Некоторые типы полифункциональных соединений принято рассматривать как производные или продукты превращения моносахаридов. Это дает возможность использовать для таких соединений стереохимические отношения и номенклатуру, установленные для моноз. Приведем несколько простейших примеров таких производных.

Гликозиды. Если в фуранозной или пиранозной формах монозы заменить гликозидный гидроксил на заместитель, первым атомом которого являются кислород или азот, то такие соединения называются O- или N-гликозидами. Выделяя из формулы монозы только гликозидный гидроксил — $C_nH_{2n-1}O_{n-1}(OH)$ —, для гликозидов можно записать следующую общую формулу: $C_nH_{2n-1}O_{n-1}(X)$. Заместитель X носит название *агликона*, причем соединение H—X должно быть O—H- или N—H-кислотой.

O-Гликозиды представляют собой частный случай смешанных ацеталей, когда один из гидроксилов гидратной формы альдегида или кетона этерифицирован за счет спиртового гидроксила той же молекулы, а второй – за счет спиртового или карбоксильного гидроксила в молекуле какого-либо другого соединения. Если агликон является остатком другой молекулы монозы, то такие гликозиды (или полигликозиды) относят к классу полисахаридов (см. ниже).

Подобно циклическим формам моноз, гликозиды могут иметь у ацетального углеродного атома остатка монозы двоякую конфигурацию и встречаться в α- и β-форме. Связь ацетального углеродного атома с агликоном называется *гликозидной связью*. Существуют α- и β-гликозидные связи.

Если заместителем является остаток молекулы монозы, получаемый из нее отнятием гликозидного гидроксила, то он называется *гликозильным радикалом*. Его название производят от названия соответствующей монозы, заменяя конечное *-а* на окончание *-ил*: α-*D*-глюкопиранозил, α-*D*-фруктофуранозил, β-*L*-маннопиранозил и т. д.

Дезоксисахара и их производные. Соединения, получаемые заменой в молекуле монозы спиртового (не гликозидного) гидроксила атомом водорода, называются *дезоксисахарами*. Их названия производят, добавляя к названию соответствующей монозы приставку *дезокси-*, перед которой приводят цифру, указывающую положение атома углерода, у которого произведена замена.

Приставка *дезокси-* используется также и в номенклатуре других производных моноз, в которых один или несколько спиртовых гидроксилов заменены на какую-либо другую функциональную группу:

2-дезокси-*D*-рибоза

2-амино-2-дезокси-α-*D*-глюкопираноза

Монозы, в которых спиртовой гидроксил замещен на аминогруппу, называются *аминосахарами*.

Многоатомные спирты. Многоатомные спирты, начиная с четырехатомных, можно рассматривать с точки зрения их «родства» с монозами. Каждой монозе отвечает определенный стереоизомер многоатомного спирта с тем же числом атомов кислорода: тетрозам — тетриты, пентозам — пентиты, гексозам — гекситы. Их получают из соответствующих моноз, заменяя альдегидную или кетонную карбонильную группу на группировку HCOH, т. е. восстанавливая монозу (см. стр. 406 и 419). Названия таких многоатомных спиртов часто производят из названий соответствующих моноз, заменяя окончание *-оза* на *-ит*.

```
        CHO                    CH2O          (180°)         CH2OH
   H ───┼─── OH                 |                      H ───┼─── OH
  HO ───┼─── H      ⇄          C=O             ≡     HO ───┼─── H
   H ───┼─── OH           HO ───┼─── H                 H ───┼─── OH
   H ───┼─── OH            H ───┼─── OH                     C=O
       CH2OH              HO ───┼─── H                      |
    D-глюкоза                 CH2OH                        CH2OH
                                └──────── L-сорбоза ────────┘
       ⇅            (180°)        ⇅

       CH2OH                   CH2OH                       CH2OH
   H ───┼─── OH           HO ───┼─── H                      |
  HO ───┼─── H      ≡     HO ───┼─── H                     C=O
   H ───┼─── OH            H ───┼─── OH        ⇄     HO ───┼─── H
   H ───┼─── OH           HO ───┼─── H                 H ───┼─── OH
       CH2OH                   CH2OH                   H ───┼─── OH
   └──────────── L-сорбит ──────────┘                      CH2OH
                                                         D-фруктоза
                                                             ⇅
            CHO                             CH2OH
      HO ───┼─── H                    HO ───┼─── H
      HO ───┼─── H          ⇄         HO ───┼─── H
       H ───┼─── OH                    H ───┼─── OH
       H ───┼─── OH                    H ───┼─── OH
           CH2OH                           CH2OH
         D-манноза                        D-маннит
```

Один и тот же многоатомный спирт может соответствовать нескольким монозам. При этом каждой альдозе соответствует только один многоатомный спирт, а каждой кетозе — два, с противоположными конфигурациями у нового асимметрического атома углерода, возникаю-

щего при замене кетогруппы на HCOH. При этом не все образующиеся спирты могут быть однозначно отнесены к *D*-или *L*-ряду.

Рассмотрим приведенную на стр. 156 схему, на которой стрелками показаны окислительно-восстановительные переходы.

Гексит *L*-сорбит отнесен к *L*-ряду чисто условно, поскольку, поворачивая его проекционную формулу в плоскости изображения на 180°, можно получить противоположную конфигурацию у второго снизу атома углерода. Дело в том, что в молекуле *L*-сорбита присутствуют два асимметрических центра, обладающие противоположными конфигурациями, ни один из которых не может быть выделен по объективным признакам в качестве единственного критерия для определения принадлежности к *D*- или *L*-ряду. Это дает возможность, восстанавливая *D*-глюкозу в *L*-сорбит и окисляя последний в *L*-сорбозу, осуществить превращение монозы *D*-ряда в монозу *L*-ряда, что находит практическое применение при производстве синтетической аскорбиновой кислоты.

D-Маннит, образующийся при восстановлении *D*-маннозы или *D*-фруктозы, может быть отнесен только к *D*-ряду, поскольку его проекционная формула при повороте в плоскости изображения на 180° совпадает сама с собой.

Полигидроксикарбоксильные, полигидроксиальдегидокарбоксильные и полигидроксидикарбоксильные кислоты. Полигидроксикарбоксильные кислоты можно рассматривать как результат замены альдегидной группы на карбоксильную (т. е. продукт окисления) в соответствующих альдозах. Такие кислоты называются *альдоновыми кислотами*. Их названия образуют из названий соответствующих альдоз, заменяя окончание *-оза* на *-оновая кислота*

```
H      H  OH H    H
 \     |  |  |    |
  C—C—C—C—C—CH2OH
 //    |  |  |    |
O      OH H  OH   OH
```

D-глюкоза

```
HO     H  OH H  H
  \    |  |  |  |
   C—C—C—C—C—CH2OH
  //   |  |  |  |
 O     OH H  OH OH
```

D-глюконовая кислота

Важное значение имеет производное *L*-гулоновой кислоты — 2-кето-*L*-гулоновая кислота, 1,4-лактон которой получается при окислении и лактонизации *L*-сорбозы и может быть легко превращен в ендиольную форму, известную под названием *L*-аскорбиновой кислоты (витамина C)

```
    COOH              COOH             ┌C=O ─┐          ┌C=O ─┐
    |                 |                │|    │          │|    │
HO—C—H                C=O              │C=O  │          │C—OH │
    |                 |                │|    O          │||   O
HO—C—H     →      HO—C—H      →    HO—C—H  │    →     │C—OH │
    |                 |                │|    │          │|    │
 H—C—OH            H—C—OH           H—C────┘        H—C────┘
    |                 |                 |                 |
HO—C—H            HO—C—H           HO—C—H            HO—C—H
    |                 |                 |                 |
    CH2OH             CH2OH             CH2OH             CH2OH
```

L-гулоновая кислота; 2-кето-*L*-гулоновая кислота; 2-кето-*L*-гулоно-1,4-лактон; 2,4-ендиол-*L*-гулоно-1,4-лактон (*L*-аскорбиновая кислота)

При замене (окислении) на карбоксильную группу конечной группы $—CH_2OH$ альдозы получаются так называемые *уроновые кислоты*, названия которых производят из названий соответствующих моноз, заменяя окончание *-оза* на *-уроновая кислота*

α-*D*-глюкопирануроновая кислота　　α-*D*-галактопирануроновая кислота

При замене на карбоксильные группы как альдегидной, так и конечной группы $—CH_2OH$ какой-либо монозы получаются *альдаровые кислоты**. Названия этих кислот получают, заменяя окончание *-оза* в названии соответствующей альдозы на *-аровая кислота*:

D-глюкальдаровая кислота

Как видно из формул, *D*-глюкальдаровая кислота лишь условно может быть отнесена к одному из рядов (*D* или *L*).

Полисахариды. Соединения, состоящие из остатков моноз, соединенных друг с другом гликозидными связями так, что каждый последующий остаток монозы выступает в качестве агликона в гликозиде предыдущего, называются *полисахаридами*. Различают низкомолекулярные, или сахароподобные, полисахариды, называемые также *олигосахаридами*, и несахароподобные, высокомолекулярные полисахариды. Из олигосахаридов лучше всего изучены дисахариды, состоящие из двух остатков моноз.

АМИНОКИСЛОТЫ

Аминокислотами называются соединения, содержащие один или несколько атомов аминного (первичного, вторичного или третичного) азота и одну или несколько карбоксильных групп. Обычно аминокислоты рассматривают как аминозамещенные карбоксильные кислоты.

* Этот новый термин вводится вместо старого *сахарные кислоты*.

Однако, если аминный азот входит в состав гетероцикла, они могут рассматриваться также в качестве соответствующих карбоксильных производных гетероциклических соединений.

По взаимному положению амино-, алкиламино или диалкиламино- и карбоксильной группы аминокислоты подразделяются, аналогично гидроксикислотам, на α-, β-, γ-аминокислоты и т. д.

Практически наиболее важны некоторые (около 20) α-аминокислоты, образующиеся в результате гидролиза природных белков. Все они содержат группировку

$$\begin{array}{c} \quad COOH \\ \quad | \\ >N-C^{*}-H \\ \quad | \\ \quad R \end{array}$$

Атом, углерода, связанный с карбоксильной группой и аминным азотом, асимметричен (за исключением частного случая, когда вместо радикала присутствует водород). Все природные аминокислоты, получаемые при гидролизе белков, принадлежат к L-ряду и обладают абсолютной конфигурацией, соответствующей приведенной, поскольку их можно рассматривать как результат замены гидроксильной группы у асимметрического центра L-глицеринового альдегида на аминный азот.

В литературе принято обозначать все основные природные аминокислоты не систематическими, а почти исключительно тривиальными названиями (см. табл. 27).

Таблица 27

Структурные формулы и названия важнейших аминокислот

Аминокислота	Название	
	тривиальное	систематическое
H_2NCH_2COOH	Глицин (гликоколь)	Аминоэтановая кислота (аминоуксусная)
$CH_3CH(NH_2)-COOH$	Аланин	2-Аминопропановая кислота (α-аминопропионовая)
$(CH_3)_2CHCH(NH_2)COOH$	Валин	2-Амино-3-метилбутановая кислота (α-аминоизовалериановая)
$(CH_3)_2CHCH_2CH(NH_2)COOH$	Лейцин	2-Амино-4-метилпентановая кислота (α-аминоизокапроновая)
$CH_3CH_2CH(CH_3)-CH(NH_2)COOH$	Изолейцин	2-Амино-3-метилпентановая кислота
$C_6H_5CH_2CH(NH_2)COOH$	Фенилаланин	2-Амино-3-фенилпропановая кислота
$HOOCCH_2CH(NH_2)COOH$	Аспарагиновая кислота	Аминобутандикислота (аминоянтарная)

Аминокислота	Название	
	тривиальное	систематическое
$HOOCCH_2CH_2CHCOOH$ | NH_2	Глутаминовая кислота	2-Аминопентандикислота (α-аминоглутаровая)
$HOCH_2CHCOOH$ | NH_2	Серин	3-Гидрокси-2-аминопропановая кислота (β-окси-α-аминопропионовая)
$HSCH_2CHCOOH$ | NH_2	Цистеин	2-Амино-3-меркаптопропановая кислота (α-амино-β-меркаптопропионовая)
$CH_3SCH_2CH_2CHCOOH$ | NH_2	Метионин	2-Амино-4-метилтиобутановая кислота [α-амино-γ-(метилтио)-масляная]
$H_2N(CH_2)_3CHCOOH$ | NH_2	Орнитин	2,5-Диаминопентановая кислота (α, δ-диаминовалериановая)
$H_2N(CH_2)_4CHCOOH$ | NH_2	Лизин	2,6-Диаминогексановая кислота (α, ε-диаминокапроновая)
$H_2NCH_2CH(CH_2)_2CHCOOH$ | | OH NH_2	δ-Оксилизин	5-Гидрокси-2,6-диаминогексановая кислота (δ-окси-α, ε-диаминокапроновая)
—COOH N | H	Пролин	2-Пирролидинкарбоксильная кислота
HO— —COOH N | H	Оксипролин	4-Гидрокси-2-пирролидинкарбоксильная кислота
N——$CH_2CHCOOH$ | NH_2 N | H	Гистидин	2-Амино-3-(2-имидазолил)-пропановая кислота
$-CH_2\overset{*}{C}HCOOH$ | NH_2 N | H	Триптофан	2-Амино-3-(3-индолил)-пропановая кислота

Аминокислоты с аминогруппой в положении β, γ, δ, ε и т. д. способны к образованию циклических амидов, по схеме отщепления воды за счет карбоксильного гидроксила и атома водорода аминогруппы. Такие циклические амиды называются *лактамами*. γ- и δ-Лактамы с ненапряженными пяти- и шестичленными циклами устойчивы, β-лактамный цикл относится к числу напряженных. В качестве примера ε-лактама можно привести ε-капролактам

$$
\begin{array}{l}
CH_2-CH_2-C(=O)-[OH] \\
| \qquad\qquad\qquad\qquad\ \ \\
CH_2-CH_2-CH_2-NH-[H]
\end{array}
\longrightarrow
\text{цикл: } CH_2-CH_2-C(=O)-NH-CH_2-CH_2-CH_2
$$

ε-аминокапроновая кислота — ε-капролактам

ПОЛИПЕПТИДЫ И ДИКЕТОПИПЕРАЗИНЫ

N-замещенная амидная группировка, получающаяся при образовании амида карбоксильной кислоты за счет карбоксильной группы в одной молекуле и α-амино- или иминогруппы в другой молекуле одной и той же или разных α-аминокислот, называется *пептидной*. Соединения, состоящие из остатков аминокислот, соединенных пептидными связями, называются *полипептидами*

$$
\vdots\ NH-CH_2-CO\ \vdots\ NH-\underset{}{\overset{CH_3}{\overset{|}{C}H}}-CO\ \vdots\ N-CH(CH_2CH_2CH_2\text{ к }N)-CO\ \vdots\ NH-\overset{CH_2OH}{\overset{|}{C}H}-CO\ \vdots
$$

Изображенный участок полипептидной цепи схематически может быть представлен следующим образом:

—Глицин—Аланин—Пролин—Серин

В зависимости от числа аминокислотных остатков различают ди-, три-, тетра-, пентапептиды и т. д.

Высокомолекулярные полипептидные цепи, состоящие из сотен и большего числа остатков аминокислот, являются основой строения *протеинов* (*белков*). Аминокислотные остатки в полипептидных цепях, расположенные в определенной последовательности, образуют так называемую первичную структуру белков.

Циклические дипептиды, образованные из остатков двух аминокислот, связанных двумя пептидными связями по принципу «голова — хвост», называются *дикетопиперазинами*:

$$
\text{цикл: } NH-C(=O)-CH(R)-NH-C(=O)-CH(R)
$$

Часть III

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Глава VII

ЭНЕРГИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

1. ОБЩИЕ ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ ПОНЯТИЯ ОБ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИКАХ МОЛЕКУЛ

Энергия образования химических соединений является их важнейшей фундаментальной характеристикой. Последовательное и достаточно строгое изложение теории строения органических соединений невозможно без энергетического подхода. Поэтому закономерности, которым подчиняются экспериментальные значения энергии образования органических соединений, в принципе, должны представлять наиболее прямой путь проверки обоснованности положений теории строения, изложенных в первой части этой книги. Однако на этом пути существуют серьезные трудности, связанные с тем, что при анализе термохимических данных приходится дополнительно учитывать величины, оценка которых пока затруднительна.

Экспериментальные методы термохимии позволяют получить данные об энтальпии сгорания органических соединений, обычно при стандартной температуре (298,15°K, т. е. 25° C). С помощью расчетных методов термодинамики, исходя из этих величин можно вычислить следующие энергетические характеристики органических соединений:

а) энтальпия ΔH_f° образования из элементов в стандартных состояниях при 298,15°K; в качестве стандартных состояний элементов обычно выбирают соответствующие простые вещества в наиболее устойчивых при указанной температуре модификациях;

б) энтальпия ΔH_0° образования из элементов при абсолютном нуле, вычисленная с учетом температурной зависимости теплоемкости как данного соединения, так и соответствующих простых веществ;

в) энтальпия ΔH_f^a образования из одноатомного газа при 298,15° K (атомарная энтальпия образования) или энтальпия ΔH_a° атомизации, причем $\Delta H_a^\circ = -\Delta H_f^a$;

г) атомарная энтальпия образования ($\Delta H_{f,0}^\circ$) или энтальпия атомизации ($\Delta H_{a,0}$) при абсолютном нуле.

Наиболее четкими энергетическими характеристиками следует считать энтальпию образования ΔH_0° или равноценную ей энтальпию атомизации $\Delta H_{a,\,0}^\circ$ при абсолютном нуле.

Образование органических соединений из атомов сопровождается выделением энергии. Следовательно, ΔH_0° — отрицательные величины. Чтобы энергия E органических соединений выражалась положительными числами, ее следует определить как $E=\Delta H_{a,\,0}^\circ=-\Delta H_0^\circ$. При такой предпосылке можно сказать, что соединение тем более устойчиво, чем больше соответствующее значение E.

С точки зрения практического использования значений E, важно отметить, что между величинами ΔH_0° и ΔH_f° обычно существует достаточно хорошая линейная связь (корреляция). Суммарную энергию E принято разлагать на следующие составляющие:

1) электронная энергия (E_e), равная разности между электронными энергиями соединения и атомов, из которых оно состоит;

2) энергия нулевых колебаний (E_ν°), равная $E_\nu^0=\frac{h}{2}\sum_{i=1}^{3N-6(5)}\nu_i=$ $=1{,}416\sum_{i=1}^{3N-6(5)}\nu_i$ *ккал/моль*, где N — число атомов в молекуле, ν_i — частоты нормальных колебаний этой молекулы; суммирование ведется по всем нормальным колебаниям, число которых равно $3N-$ -6 для нелинейных и $3N-5$ для линейных молекул;

3) энергия E_S прямого пространственного взаимодействия между атомами, друг с другом непосредственно не связанными; ниже E_S условно называется *стерической составляющей*.

В определенном, достаточном для практических целей приближении можно рассматривать E_e, E_ν° и E_S в качестве независимых составляющих и считать, что суммарная энергия аддитивно складывается из соответствующих вкладов

$$E=E_e+E_\nu^0+E_S.$$

Важно сделать оговорку об относительной значимости этих составляющих. Хотя электронная энергия E_e существенно больше (по абсолютной величине) энергии нулевых колебаний и стерической составляющей, вклады как E_ν°, так и E_S столь значительны, что пренебречь ими нельзя. Поэтому неправомочно интерпретировать абсолютные значения E, учитывая при этом лишь факторы, влияющие на составляющую E_e. Это относится и к широко распространенной практике сопоставления результатов квантовохимических расчетов, относящихся только к электронным энергиям, с величинами ΔH_f°.

Следует заметить, что бо́льшая часть рассуждений по поводу основных принципов теории строения, приведенных в первой части этой книги, также относится к электронным энергиям органических соединений. Поэтому сопоставление этих принципов с экспериментальными данными также требует предварительного обсуждения как способов оценки, так и зависимости от строения составляющих E_ν° и E_S.

Существует вполне надежный метод количественной оценки составляющей E_ν^0, исходя из формулы, приведенной для нее выше

$$E_\nu^0 = 1{,}416 \sum_{i=1}^{3N-6(5)} \nu_i \text{ ккал/моль.}$$

Чтобы воспользоваться этой формулой, необходимо иметь полный набор частот нормальных колебаний соответствующей молекулы. Эти частоты можно получить экспериментально, исходя из спектральных данных (см. раздел 2 главы XI). Для ряда достаточно простых молекул такие данные имеются, что позволяет вычислить величины E_ν^0 с достаточно большой точностью. В табл. 28 приведены в качестве примера значения E_ν^0 для некоторых соединений.

Таблица 28

Энергия нулевых колебаний для некоторых соединений

Соединение	E_ν^0, *ккал/моль*
CH_4	27,3
CH_3-CH_3	45,0
$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$	97,6
$CH_3-C(CH_3)_2-CH_3$	97,0
CH_3Cl	22,85
CCl_4	5,92
CH_3F	23,93
CF_4	10,62
H_2	6,27
C (алмаз)	4,16
Связь C—H *	6,84
Связь C—C *	3,91

* Аддитивные инкременты.

Однако для большинства органических соединений экспериментальные значения энергии нулевых колебаний неизвестны. Благодаря значительности абсолютных величин E_ν^0 неопределенность составляющей нулевых колебаний может обусловливать значительные неточности при оценке других составляющих. С этой точки зрения принципиально важное значение имеет аддитивность энергии нулевых колебаний: суммарная величина может быть разбита на составляющие, каждая из которых соответствует отдельной ковалентной связи, причем соответствующий вклад (инкремент) данной связи не зависит от соединения, в котором она присутствует.

Для алканов аддитивность энергии нулевых колебаний соблюдается с большой точностью. Аддитивность соблюдается также для бензена, если приравнять вклад ароматической связи С—С вкладу двойной связи в этилене. Это дает основание обобщить принцип аддитивности энергий нулевых колебаний на другие соединения.

Однако принцип аддитивности соблюдается не всегда. Так, в полигалогенозамещенных метанах инкремент связи С—Н, рассчитанный из E_v^0 для метана, равен 6,75 *ккал/моль**. Для связи С—Br в CH_3Br получается величина в 2,08 *ккал/моль*. Однако рассчитанные исходя из этих вкладов аддитивные величины E_v^0 для полибромметанов значительно отличаются от экспериментальных значений (табл. 29).

Таблица 29

Неаддитивность энергии нулевых колебаний в случае полибромметанов

Соединение	E_v^0, *ккал/моль*	
	аддитивное	экспериментальное
CH_2Br_2	17,66	16,85
$CHBr_3$	12,99	10,97
CBr_4	8,32	4,36

Аналогичное положение установлено для полихлор- и полифторметанов.

Неаддитивность энергии нулевых колебаний может служить причиной появления «необъяснимых» отклонений расчетных величин энергии образования органических колебаний от экспериментальных. Более того, таким отклонениям может быть дано ложное физическое толкование. Это важно иметь в виду, поскольку в практике энергия нулевых колебаний в явном виде не учитывается и подразумевается включенной в суммарную энергию в виде аддитивных вкладов, постоянных для каждой связи.

3. ПРОБЛЕМА ЭНЕРГИИ СВЯЗЕЙ И ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ ТИПА 1—3 ИЛИ 1—4

Допуская, что неаддитивность энергии нулевых колебаний является скорее исключением, чем правилом, можно не рассматривать составляющую E_v^0 в явном виде, а объединить ее с аддитивными электронными энергиями связей. Сумма таких энергий связей могла бы в таком

---

* Эта величина несколько отличается от приведенного в табл. 28 значения среднего вклада, рассчитанного по данным для нормальных алканов, так как в E_v^0 для нормальных алканов учтен также вклад крутильных колебаний, существующих благодаря заторможенности свободного вращения вокруг одиночных связей С—С.

случае служить тем аддитивным энергетическим уровнем, отклонения от которого можно было бы считать мерой внутримолекулярных взаимодействий в любой данной молекуле.

В действительности, однако, не существует ни одного класса органических соединений, энергия которых равнялась бы простой сумме энергии связей. Это относится и к алканам, включая алмаз, как предельный случай молекулы, состоящей из одних sp^3-атомов углерода. Согласно принятому выше определению, это означает, что во всех случаях имеет место внутримолекулярное взаимодействие между непосредственно не связанными атомами.

Имеется две альтернативные гипотезы о природе этих взаимодействий. Согласно одной из них отклонения от аддитивности вызваны взаимодействиями между атомами в положениях 1—3 относительно друг друга, т. е. между атомами, связанными с одним и тем же общим атомом. В алканах могут существовать следующие 1—3-взаимодействия:

Другая гипотеза исходит из предположения о существовании отталкивания между атомами, находящимися в *гош*-положении относительно друг друга. Следовательно, это взаимодействие типа 1—4. В алканах можно представить также три типа таких отталкиваний

Величины a_{HH}^{13}, a_{CH}^{13} и a_{CC}^{13} обозначают энергетические вклады каждого соответствующего попарного взаимодействия в схеме 1—3-взаимодействий, a_{HH}^{14}, a_{CH}^{14} и a_{CC}^{14} — в схеме 1—4-взаимодействий.

Не существует достаточно строгих экспериментальных критериев, которые позволили бы отдать явное предпочтение одной из этих гипотез. В случае алканов неразличимость этих гипотез строго доказывается, поскольку обе они приводят к математически эквивалентным выражениям для разложения полной энергии на составляющие.

С физической точки зрения природа 1—3-взаимодействий не требует особого уточнения, так как электронные облака различных σ-связей одного и того же атома углерода могут взаимодействовать друг с другом. Под 1—3-взаимодействиями следует в таком случае понимать изменение этого взаимодействия при замене, например, связи C—C на C—H и т. д. При этом одна из соответствующих величин, например

a_{CC}^{13}, должна быть приравнена к нулю при установлении стандартного уровня отсчета энергии взаимодействия.

Наличие 1—4-взаимодействий между атомами водорода в алканах не может быть объяснено их сближением на расстояние, меньшее, чем сумма ван-дер-ваальсовых радиусов. Однако существуют экспериментальные данные, свидетельствующие о наличии потенциальных барьеров при вращении вокруг одиночной связи в таких соединениях, как дисилан $H_3Si—SiH_3$ и дигерман $H_3Ge—GeH_3$, в которых расстояния между атомами водорода в заслоненных положениях заметно превышают сумму ван-дер-ваальсовых радиусов. Атомы водорода в *гош*-положении около связи С—С расположены значительно ближе друг к другу, чем в дисилане и дигермане в заслоненных положениях. Поэтому и схема 1—4-взаимодействий выглядит с физической точки зрения достаточно правдоподобной, тем более, что в ней с единой точки зрения рассматриваются как 1—4-взаимодействия, так и взаимодействия типа 1—6 и т. д. между более удаленными друг от друга атомами, расположенными в непосредственном соседстве друг с другом в сильно разветвленных алканах.

Установление стандартного нулевого уровня для отсчета взаимодействий исходя из схемы 1—4-взаимодействий может быть основано на том, что в метане такие взаимодействия должны отсутствовать. Однако этого еще недостаточно и неизбежно какое-то дополнительное произвольное допущение об энергии С—С-связей, поскольку как в алмазе, так и в алканах нет С—С-связей, не осложненных 1—4-взаимодействиями.

В рамках представлений об 1—3- или 1—4-взаимодействиях абсолютное отделение энергии связей от энергии этих взаимодействий неосуществимо. С этой точки зрения представление об истинных значениях энергии связей в принципе неприменимо. Может быть построено несколько шкал энергий связей, основанных на разных условиях стандартизации и приводящих к существенно разным численным значениям энергии связи. Если к этому добавить еще явно приближенный характер корреляции энергии соединений с привлечением схем либо 1—3-, либо 1—4-взаимодействий, то становится очевидной вся сложность проблемы установления стандартного аддитивного уровня отсчета энергий органических соединений, исходя из аддитивности энергии связей и учитывая в явном виде всевозможные 1—3- или 1—4-взаимодействия.

Однако задача определения энергии связей может тем не менее снова приобрести смысл, если вместо упомянутых 1—3- или 1—4-схем удастся найти принципиально новое разрешение проблемы взаимодействия между несвязанными атомами.

Наиболее простая аддитивная схема средних энергий связей может быть получена ценой полного пренебрежения всеми упомянутыми осложнениями. При этом игнорируются все взаимодействия между непосредственно не связанными атомами, а нулевые энергии считаются полностью аддитивными. Приведем один из вариантов вычисленных таким образом средних энергий (разрыва) связей:

Связь	Энергия, ккал/моль	Связь	Энергия, ккал/моль
C—C	81	C—O	85
C=C	146,5	C=C	177
C≡C	200	C—N	73
C—H	98,5	C=N	147
C—F	102	C≡N	210
C—Cl	78	C—S	57
C—Br	65	O—H	110
C—I	57	C—H	81
		N—H	93

Следует еще упомянуть о знаках вкладов 1—3- или 1—4-взаимодействий. В 1—3-схеме, по соображениям математического характера, в явной форме может учитываться лишь одно из трех взаимодействий. Принимая a_{CC}^{13} равным нулю (стандарт отсчета) и учитывая H—H-взаимодействия, получаем величину a_{HH}^{13} с отрицательным знаком (рассматривая энтальпии образования). Численное ее значение зависит от условий стандартизации энергии связей C—H и для дальнейшего изложения не существенно. Важно лишь подчеркнуть, что 1—3-взаимодействия между атомами водорода способствуют энергетической стабилизации молекул.

1—4-Взаимодействия соответствуют модели отталкивания, поэтому их вклады в энтальпию образования имеют положительный знак. При этом отталкивание убывает в последовательности: a_{HH}^{14} ; a_{CH}^{14} ; a_{CC}^{14} .

4. МЕТОД АДДИТИВНЫХ ГРУППОВЫХ ВКЛАДОВ

Ввиду трудностей, отмеченных в предыдущем разделе, с практической точки зрения предпочтителен другой путь вычисления аддитивного значения энергии молекул — *метод групповых* вкладов. При этом энергия молекул рассматривается как сумма аддитивных вкладов для определенных структурных фрагментов — групп. Сами эти вклады включают как электронные энергии связей, так и соответствующую величину энергии нулевых колебаний, и весь вклад взаимодействия любого типа между составными частями (атомами или связями) данной группы. Более того, уточняя не только атом, к которому данная группа примыкает, но и ближайшее окружение этого атома, в групповые вклады включают определенную часть энергии взаимодействия этой группы с указанным атомом и его ближайшим окружением.

При таком подходе часть взаимодействий типа 1—3 или 1—4 учитывается в неявном виде в групповых вкладах. Для учета стерических взаимодействий, обусловленных вынужденным сближением более далеких атомов, вводятся особые поправки.

Конечно, полный учет взаимодействий в рамках метода групповых вкладов неосуществим. Поэтому указанный метод приблизителен уже применительно к энергиям молекул (т. е. к величинам $E=\Delta H_{a,0}^{\circ}$). Еще менее точен он, когда речь идет об энтальпии образования (ΔH_f°) из элементов или энтальпии атомизации (ΔH_a°) при 298,15° K (25° C),

Таблица 30

Значения групповой энтальпии образования из элементов в газообразном состоянии при 298,15 °К и при 0 °К

Группа *	ΔH_f°	ΔH_0°
$-CH_3$	−10,08	−8,26
Одиночный $-CH_2-$	−4,95	−3,64
$-CH_2-$ в полиметиленовой цепочке	−4,60	−3,33
$-\overset{\vert}{\underset{\vert}{C}}-H$	−1,90	−0,30
$-\overset{\vert}{\underset{\vert}{C}}-$	0,50	1,74
$=CH_2$	6,25	7,25
$=CH-$	8,71	9,48
$=\overset{\vert}{C}-$	10,34	10,25
$\equiv CH$	26,93	27,16
$\equiv C-$	27,55	27,22
$(H_3C)-OH$	−37,9	−37,1
$(-CH_2)-OH$	−42	−40,7
$(>CH)-OH$	−43	−42,7
$\left(-\overset{\vert}{\underset{\vert}{C}}\right)-OH$	−45	−44,4
$(H_3C)-O-(CH_3)$	−23,6	−24,1
$(-CH_2)-O-(CH_2-)$	−30,6	—
$(>CH)-O-(CH<)$	−32,0	—
$(H_3C)-O-\left(\overset{\vert}{\underset{\vert}{C}}-\right)$	−30,2	—
$(>HC)-O-\left(\overset{\vert}{\underset{\vert}{C}}-\right)$	−33,8	—
$(H_3C)-\overset{H}{\overset{\vert}{C}}=O$	−28,9	−29,6
$(-CH_2)-\overset{H}{\overset{\vert}{C}}=O$	−30,9	—
$(H_3C)-\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}-OH$	−94,4	−92,7
$(-CH_2)-\overset{H}{\overset{\vert}{C}}-OH$	−94,5	—

Группа *	ΔH_f°	ΔH_0°
$(H_3C)-\overset{\overset{\large O}{\|}}{C}-O-(CH_3)$	—78,0	—
$(H_3C)-\overset{\overset{\large O}{\|}}{C}-O-(CH_2)$	—78,3	—
$(H_3C)-\overset{\overset{\large O}{\|}}{C}-(CH_3)$	—30,9	—31,6
$(H_3C)-\overset{\overset{\large O}{\|}}{C}-O(CH\langle)$	—80	—
$(H_3C)-O-O-(CH_3)$	—10	—
$(H_3C)-NH_2$	4,6	—
$(-CH_2)-NH_2$	3	—
$(\rangle CH)-NH_2$	2	—
$(-\overset{\vert}{\underset{\vert}{C}})-NH_2$	0,6	—
$(H_3C)-NH-(CH_3)$	15,6	—
$(-CH_2)-NH-(CH_2-)$	12	—
$(\rangle CH)-NH-(CH\langle)$	9	—
$(H_3C)-\underset{\underset{\large (CH_3)}{\vert}}{N}-(CH_3)$	25,4	—
$(-CH_2)-\underset{\underset{\underset{\vert}{\large (CH_2)}}{\vert}}{N}-(CH_2)$	22,4	—
$(H_3C)-NO_2$	—9,2	—
$(-CH_2)-NO_2$	—9,6	—
$(\rangle CH)-NO_2$	—11,3	—
$(-\overset{\vert}{\underset{\vert}{C}})-NO_2$	—12,8	—
$(-CH_2)-C\equiv N$	27,6	—
$(\rangle CH)-C\equiv N$	28,2	—
$(H_3C)-F$	—58	—57,8
$(-CH_2)-F$	—46,5	—
$(\rangle CH)-F$	—45,8	—
$(H_3C)-Cl$	—10,6	—10,4
$(-CH_2)-Cl$	—11,0	—14,9

Группа *	ΔH_f°	ΔH_0°
$(>CH)-Cl$	—11,7	—
$(-\overset{\vert}{\underset{\vert}{C}}-)-Cl$	—13,3	—
$(H_3C)-Br$	1,6	3,5
$(-CH_2)-Br$	—0,2	—
$(>CH)-Br$	—1,1	—5,2
$(CH_3)-I$	13,7	14,2
$(-\overset{\vert}{\underset{\vert}{C}}-)-I$	10,5	—
$=N-$	(16,0) **	—

* В скобках указаны типы структурных фрагментов, с которыми данная группа связана.

** Оценка основана на предположении о линейной зависимости между вкладами $-\overset{\vert}{N}-$, $=N-$ и $\equiv N$, с одной стороны, и вкладами $-\overset{\vert}{\underset{\vert}{C}}-$, $=\overset{\vert}{C}-$ и $\equiv C-$, с другой стороны.

поскольку при этой температуре вклады групп должны учитывать также энергию, приходящуюся на возбужденные внутренние степени свободы. Другими словами, допускается аддитивность и этой составляющей.

В табл. 30 приведены значения аддитивных вкладов в энтальпию образования из элементов для некоторых наиболее часто встречающихся групп. На практике величины ΔH_0° или ΔH_f° более удобны, чем $\Delta H_{a,0}^\circ$ или ΔH_a°, так как энтальпия атомизации выражается слишком большими числами, а интерес представляют обычно лишь относительные значения (разности).

Для алканов с разветвлениями у соседних углеродных атомов вводятся дополнительные поправки на неизбежные *гош*-взаимодействия метильных групп, из расчета 0,83 *ккал/моль* на каждое взаимодействие.

Поправку в +1,0 *ккал/моль* следует ввести также на каждое *цис*-расположение углеводородных заместителей около двойной связи.

Особыми, очень существенными по величине поправками учитывается энергия напряжения алициклических систем. На стр. 172 приведены значения этих поправок для некоторых наиболее характерных циклических систем.

Не все эти поправки отражают только энергетические эффекты искажения валентных углов. Так, в циклопентане валентные углы практически равны тетраэдрическим, и энергия напряжения относится к отталкиванию между атомами водорода, по необходимости занимающими заслоненное положение относительно друг друга, из-за почти плоскостного строения цикла.

Циклическая структура	Поправка, *ккал/моль*	Циклическая структура	Поправка, *ккал/моль*
	27,6		6,0
	53,7		0
	26,2		1,4
	29,8		4,8
	6,3		0,5
	5,9		63,5

5. ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ ИНДУКЦИОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Индукционное взаимодействие между электроотрицательными заместителями действует в направлении дестабилизации соединения, уменьшая его энергию. Индукционное взаимодействие тем интенсивнее, чем ближе друг к другу расположены взаимодействующие заместители. Следовательно, наиболее сильное индукционное взаимодействие двух данных электроотрицательных заместителей должно наблюдаться в том случае, если оба они соединены с одним и тем же атомом углерода. Однако в этом случае невозможно полностью отделить индукционное взаимодействие от 1—3- или 1—4-взаимодействий, величины которых остаются неизвестными. Поэтому оценка индукционной составляющей на основе экспериментальных значений энтальпий образования из элементов остается приближенной вследствие приближенности аддитивной схемы для групповых вкладов.

В случае соединений, в которых электроотрицательные заместители связаны с более удаленными атомами углерода, указанное осложнение отпадает. Однако и в таких случаях достаточно неопределенной остается составляющая стерических взаимодействий с участием электроотрицательных заместителей.

Таким образом, пока можно говорить лишь о более или менее приближенной оценке индукционной составляющей.

Энергия индукционного взаимодействия электроотрицательных заместителей выражается следующей формулой:

$$E_{\text{инд}} = \alpha^* \sum_{i,j} z^{*n_{ij}} \sigma_i^* \sigma_j^*,$$

где σ_i^* и σ_j^* — индукционные постоянные заместителей с индексами i и j; $z^*=0{,}39$ — проводимость индукционного влияния для одного атома углерода, n_{ij} — число атомов углерода между заместителями с индексами i и j, α^* — постоянная индукционного взаимодействия. Суммирование ведется по всевозможным парам электроотрицательных заместителей. Оценка по данным для полинитросоединений приводит к величине $\alpha^*=2{,}8$ *ккал/моль*.

Абсолютные значения энергии индукционного взаимодействия могут быть весьма значительны. Так, для тетранитрометана эта величина равна 82, а для гексанитроэтана — 130 *ккал/моль*.

Оценка составляющих индукционного взаимодействия в различных соединениях возможна путем подстановки в приведенную выше формулу для $E_{инд}$ значений σ^* из табл. 2 (стр. 87).

6. ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ РЕЗОНАНСНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ

Энергия резонансного взаимодействия (энергия сопряжения) может быть оценена как разность между экспериментальным значением и величиной, вычисленной с учетом аддитивных групповых вкладов и индукционной составляющей. Приведем несколько соответствующих примеров.

1. Энергия сопряжения в бутадиене. Молекула 1,3-бутадиена $CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2$ состоит из двух фрагментов $=CH_2$ и двух фрагментов $=CH-$, аддитивные вклады для которых приведены в табл. 30. Сумма этих вкладов равна 33,5 и 29,9 *ккал/моль* при абсолютном нуле и 298,15° К соответственно. Индукционная составляющая обусловлена соответствующим взаимодействием двух винильных групп, непосредственно связанных друг с другом. Для $CH_2{=}CH-$ $\sigma^*=0{,}6$, следовательно, $E_{инд}=2{,}8\cdot 0{,}6^2=1{,}0$ *ккал/моль*. Добавляя эту величину к сумме аддитивных вкладов, для энергии бутадиена получаем значения 34,5 и 30,9 *ккал/моль* (при 0° и 278,15° К), вычисленные без учета энергии сопряжения. Соответствующие экспериментальные значения равны 29,9 и 26,3 *ккал/моль*. Разность между экспериментальными и вычисленными значениями, которой может быть присвоен физический смысл энергии резонанса, равна соответственно —4,7 и —4,6 *ккал/моль*. Отрицательный знак указывает на стабилизацию молекулы, что согласуется с ожидаемым эффектом резонансного взаимодействия. При этом практически безразлично, велся ли расчет на основе данных для абсолютного нуля или 298,15° К.

3. Энергия сопряжения в бензене. Бензен можно рассматривать как цикл, состоящий из шести фрагментов $=CH-$. Сумма аддитивных групповых вкладов равна 56,9 и 52,3 *ккал/моль* (при 0 и 298,15° К). Энергию индукционного взаимодействия можно условно определить, представляя бензен в виде одной из формул Кекуле



В бензене имеется три индукционных взаимодействия между группами, содержащими двойную связь. Приравнивая σ^* для этих групп величине 0,6 для винила, можно прийти к выводу, что энергия индукционного взаимодействия в бензене в три раза больше, чем вычисленная выше для бутадиена, т. е. 3 *ккал/моль*. Добавляя эту величину к приведенным значениям суммы для групповых вкладов и учитывая экспериментальные значения ΔH° для бензена, равные 24,0 и 19,8 *ккал/моль* (при 0 и 298,15° K), получаем соответствующие значения энергии резонанса, равные —35,9 и —35,5 *ккал/моль*. И в этом случае вычисления для абсолютного нуля и стандартной температуры приводят к весьма близким результатам.

Большое значение энергии резонанса для бензена наглядно иллюстрирует тот энергетический выигрыш, который достигается благодаря особенностям электронной структуры ароматического цикла.

Аналогичный расчет приводит к энергии резонанса нафталена, равной — 60,0 *ккал/моль*.

Как характерный пример сильного полярного сопряжения между $+R$- и $-R$-группами, непосредственно соединенными друг с другом, рассмотрим сложноэфирную группу

$$(CH_3)-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-O-(CH_3)$$

Аддитивный вклад для этой группы равен —78,0 *ккал/моль*. Сумма вкладов для $(CH_3)-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-(CH_3)$ и $\left(-\overset{|}{\underset{|}{C}}\right)-O-(CH_3)$ составляет —61,1 *ккал/моль*, индукционная энергия равна $2{,}8\cdot1{,}67\cdot1{,}67=7{,}5$ *ккал/моль*. Энергия резонанса, вычисленная из этих данных, достигает —24,4 *ккал/моль*, что представляет очень существенную величину.

Аналогично можно оценить энергию резонанса для других молекул. При этом часто получается, что индукционная и резонансная энергии оказываются величинами одного порядка, обладая в то же время противоположными знаками. Это приводит к их взаимной компенсации и к энтальпии образования, близкой по значению к сумме аддитивных вкладов.

Особо следует остановиться на проблеме гиперконъюгации. Исходя из данных для теплот образования, невозможно доказать хотя бы один частный случай гиперконъюгационной стабилизации молекул. Увеличение разветвленности углеродного скелета способствует энергетической стабилизации как алканов, так и алкенов и алкинов. Это может быть связано с увеличением числа 1—3-взаимодействий между атомами водорода, поскольку в каждой метильной группе имеется по три таких взаимодействия, а в метиленовой группе — лишь одно. При постепенном увеличении разветвленности появление каждой новой метильной группы сопряжено с исчезновением не более чем двух метиленовых групп и одновременным увеличением числа 1—3-взаимодействий между атомами водорода по крайней мере на одно.

Если бы энтальпия образования отражала энергический эффект гиперконъюгации, то для приведенных в табл. 31 соединений по мере уменьшения числа атомов водорода у sp^3-углерода, непосредственно связанного с sp^2-атомом углерода у двойной или тройной связи, должны были бы наблюдаться положительные отклонения экспериментальных

Таблица 31

Теплоты образования некоторых алкенов и алкинов

Соединение	Значение ΔH_f°, *ккал/моль*	
	аддитивное	экспериментальное
$CH_3-CH=CH_2$	(4,88)	(4,88)
$CH_3CH_2-CH=CH_2$	0,26	—0,03
$(CH_3)_2CH-CH=CH_2$	—7,10	—6,92
$(CH_3)_3C-CH=CH_2$	—14,78	—14,25
$CH_3-C\equiv CH$	(54,19)	(54,19)
$CH_3CH_2-C\equiv CH$	39,8	39,5
$(CH_3)_2CH-C\equiv CH$	32,4	32,6

значений от сумм групповых вкладов. При этом имеется в виду, что групповые вклады для $=CH—$ и $\equiv C—$ вычислены из ΔH_0° для пропена или пропина, соответственно, и должны, следовательно, содержать максимальный вклад гиперконъюгации. Как видно из приводимых в табл. 31 данных, экспериментальные и аддитивные значений ΔH_f° для всех этих соединений удовлетворительно согласуются, что свидетельствует об отсутствии энергетического проявления гиперконъюгации.

7. АДДИТИВНОСТЬ ТЕПЛОТ ИСПАРЕНИЯ И АДДИТИВНЫЕ ГРУППОВЫЕ ВКЛАДЫ ДЛЯ ЖИДКОГО СОСТОЯНИЯ

Теплота образования органических соединений в жидком агрегатном состоянии и в газообразном состоянии различна. Разность по абсолютной величине равна теплоте испарения рассматриваемого соединения, причем теплота образования в жидком состоянии всегда более отрицательна, чем в газообразном.

Стандартные теплоты испарения $\Delta H^\circ_{исп}$ с достаточно большой точностью аддитивны — каждому атому или группе можно приписать свой постоянный вклад. Из этого следует, что и для $\Delta H^\circ_{f,\,ж}$ приложима схема аддитивных групповых вкладов, отличающихся от вкладов для $\Delta H^\circ_{f,\,г}$ на величину соответствующего группового вклада в теплоту испарения.

Глава VIII

ТЕМПЕРАТУРА ПЛАВЛЕНИЯ И КИПЕНИЯ

1. ТЕМПЕРАТУРА ПЛАВЛЕНИЯ

Чистые кристаллические вещества переходят из твердого состояния в жидкое при строго определенной температуре, называемой температурой плавления ($T_{пл}$). Она является важнейшей физической константой органических соединений, широко привлекаемой для их идентификации и контроля степени чистоты. Для каждого индивидуального соединения обычно характерна определенная величина температуры плавления. Это верно для веществ, способных существовать только в одной кристаллической модификации. Для некоторых же соединений наблюдается явление кристаллического полиморфизма. Разные кристаллические модификации обозначают в таких случаях буквами греческого алфавита α, β, γ и каждой из них соответствует свое значение температуры плавления.

Хотя температура плавления и является функцией строения, в настоящее время еще нет достаточно общих и точных методов ее предсказания исходя из строения соответствующего соединения. Поэтому ниже будут рассматриваться лишь некоторые общие черты ее зависимости от строения.

Температура плавления зависит как от молекулярного веса соединения, так и от характера и количества функциональных групп, входящих в состав молекулы. Кроме того, существенное влияние оказывает характер углеродного скелета, его разветвленность и наличие циклов.

В качестве наиболее общего грубого приближения можно сказать, что имеется тенденция повышения температуры плавления по мере увеличения молекулярного веса. Однако эта закономерность выполняется далеко не всегда. Даже в пределах одного и того же гомологического ряда она часто нарушается для первых его членов, причем это имеет место даже в случае алканов (см. табл. 32). Еще бóльшие отклонения от этой закономерности вызываются изменениями степени разветвленности углеродного скелета или замыканием циклов.

Тенденция увеличения температуры плавления по мере роста молекулярного веса в некоторых гомологических рядах иллюстрируется данными, приведенными в табл. 32. Из данных таблицы видно, что введение двойной связи в положение 1 понижает, а введение тройной связи повышает температуру плавления. Введение основных функциональных групп в молекулу алкана приводит к повышению температуры плавления, особенно заметному в случае карбоксильных кислот. Для последних характерна немонотонная зависимость $T_{пл}$ от числа атомов углерода — кислóты с четным числом атомов углерода имеют более высокую $T_{пл}$, чем соседние с ними по гомологическому ряду кислоты с нечетным числом атомов углерода. Это связано с особенностями упаковки карбоксильных кислот в кристаллической решетке, где они

занимают вытянутое положение с *транс*-конформацией относительно каждой одиночной связи. Для кислот с нечетным числом атомов углерода карбоксильная и концевая метильная группы оказываются при этом повернутыми в одну сторону, а для кислот с четным числом атомов углерода — в разные стороны относительно продольной оси зигзагообразной углеродной цепочки с *транс*-расположением атомов углерода

$$HOOC\diagup\overset{CH_2}{}\diagdown CH_2\diagup CH_3$$

конфигурация скелета кислоты с четным числом атомов углерода

$$HOOC\diagup\overset{CH_2}{}\diagdown CH_2\diagup\overset{CH_2}{}\diagdown CH_3$$

конфигурация скелета кислоты с нечетным числом атомов углерода

Аналогичное различие, хотя и менее ярко выраженное, между соединениями с четным и нечетным числом углеродных атомов прослеживается также для сложных эфиров карбоксильных кислот и нормальных первичных аминов.

Таблица 32

Зависимость температуры плавления (°С) от числа *n* углеродных атомов для некоторых гомологических рядов

n	*н*-Алканы	*н*-1-Алкены $R—CH{=}CH_2$	*н*-1-Алкины $R—CH{\equiv}CH$	Циклоалканы	Нормальные первичные спирты ROH	Нормальные алкановые кислоты RCOOH	Этиловые эфиры нормальных алкановых кислот $RCOOC_2H_5$	Нормальные первичные амины RNH_2
1	—182,5	—	—	—	—97,0	8,4	—80,5	—92,5
2	—183,3	—169,1	—80,8	—	—114,1	16,6	—83,6	—80,6
3	—187,6	—187,6	—104	—126,9	—127	—22,0	—73	—83
4	—138,3	—185,3	—125,7	—90,7	—80	—7,9	—93,3	—50,5
5	—129,7	—165,2	—106,1	—93 8	—78,8	—34,5	—91,2	—55
6	—95,3	—139,8	—132,1	6,5	—51,6	—3,9	—67,5	—19
7	—90,6	—119	—80,9	—12	—34,1	—7,5	—66,1	—23
8	—56,8	—101,7	—79,5	—14,2	—18	16,3	—44	—1,0
9	—53,6	—81,4	—50	—	—5	12,3	—36,7	—
10	—30,3	—66,3	—44	9,6	7	31,3	—20,0	17
15	10	—	—	37	45	—	—	36,5
16	18,1	—	—	57	50	69,6	24	—
20	36,5	—	—	—	—	75,3	50	—

Из приведенных в табл. 32 данных следует также, что первые представители (до n=9—10) представленных в ней гомологических рядов встречаются при комнатной температуре в виде либо жидкостей, либо газообразных веществ.

Введение второй и последующих функциональных групп в молекулу алкана приводит к резкому повышению температуры плавления. Это видно из значений $T_{пл}$ для дикарбоксильных кислот, у которых также ярко проявляется упомянутый выше эффект четности — нечетности

Кислота	$T_{пл}$, °C
HOOCCOOH	189,5
$HOOCCH_2COOH$	135,6
$HOOC(CH_2)_2COOH$	185
$HOOC(CH_2)_3COOH$	97,5
$HOOC(CH_2)_4COOH$	153
$HOOC(CH_2)_5COOH$	105

Приведем еще несколько примеров для производных алканов с несколькими функциональными группами

Соединение	$T_{пл}$, °C
$HOCH_2CH_2OH$	—12
$HOCH_2CH(OH)CH_2OH$	20
$HOCH_2COOH$	79—80

Хотя введение первой двойной связи может сопровождаться понижением температуры плавления, дальнейшее накопление двойных и тройных связей в молекулах углеводородов приводит к существенному ее повышению, например

Соединение	$T_{пл}$, C°
$CH_3CH_2CH{=}CH_2$	—185,3
$CH_2{=}CHCH{=}CH_2$	—108,9
$CH{\equiv}C{-}C{\equiv}CH$	—36,1

Особенно резко повышает температуру плавления замыкание циклов при условии постоянства числа атомов углерода (см. табл. 33).

Однако бывают и исключения. Например, *цис-* и *транс*-декалины плавятся при более низкой температуре, чем декан.

Увеличение степени разветвленности углеродного скелета алканов приводит, как правило, к понижению температуры плавления. Исключение из этого правила составляют алканы, состоящие только из четвертичных углеродных атомов и окружающих их метильных групп (см. табл. 34).

Добавление к циклам небольших боковых цепей приводит к понижению температуры плавления. Так, метилциклогексан плавится при —126,6°С, а циклогексан при 6,5° С. Толуен (метилбензен) и стирен (винилбензен) плавятся при —95 и—30,6° С соответственно, а бензен— при 5,5° С.

Замещение атомов водорода в алканах атомами галогенов приводит к повышению $T_{пл}$, как и в случае введения других функциональных групп. Наименьшее повышение наблюдается у фторалканов, наибольшее — у иодалканов. Обращают на себя внимание низкие температуры плавления полифторалканов (табл. 35).

Достаточно закономерно влияние на температуру плавления *цис-транс*-изомерии как соединений с двойными связями (геометрическая изомерия), так и в циклических системах. Как правило, *транс*-изомеры плавятся при более высокой температуре, чем соответствующие им *цис*-изомеры (табл. 36).

Таблица 33

Влияние замыкания циклов на температуру плавления

Число атомов углерода	Соединение	$T_{пл}$, °C
6	Гексан	—95,3
6	Циклогексан	6,5
6	Бензен	5,5
6	Призман	187
8	Октан	—56,8
8	Циклооктан	14,2
8	Кубан	131
10	Декан	—30,3
10	Циклодекан	9,6
10	Адамантан	168

Таблица 34

Влияние увеличения степени разветвленности на температуру плавления алканов

Число атомов углерода	Соединение	$T_{пл}$, °C
4	Бутан	—138,3
4	Метилпропан	—159
5	Пентан	—129,7
5	Метилбутан	—159,9
5	Диметилпропан	—16,6
6	Гексан	—95,3
6	2,2-Диметилбутан	—99,7
8	Октан	—56,8
8	2,2,4-Триметилпентан (изооктан)	—107,4
8	2,2,4,4-Тетраметилбутан	100,8

Таблица 33

Температура плавления галогензамещенных алканов

Соединение	$T_{пл}$, °C	Соединение	$T_{пл}$, °C
C_2H_6	—183,3	CF_4	—126
C_2H_5F	—143,2	CCl_4, α	28,6
C_2H_5Cl	—138,7	β	23,8
C_2H_5Br	—119	γ	21,2
C_2H_5I	—108,5	CBr_4, α	48,4
C_2F_6	—100,6	β	92,5
C_2Cl_6	187 (возг.)	CI_4	140
C_2Br_6	148—149		

Таблица 36

Температура плавления *цис-* и *транс-*изомеров

Соединение	$T_{пл}$ изомеров, °C	
	цис-	*транс-*
$CH_3-CH=CH-CH_3$	—139,3	—105,8
$HOOC-CH=CH-COOH$	130	293—295
(декалин)	—43,9	—30,4

Хорошо известно влияние введения в молекулы высших карбоксильных (жирных) кислот одной или нескольких двойных связей. Степень и направление этого влияния зависит от *цис-* или *транс-*конфигурации углеродного скелета относительно этих двойных связей. В то время как *цис-*изомеры непредельных кислот характеризуются существенно более низкими температурами плавления, чем соответствующие насыщенные кислоты, для *транс-*изомеров столь резкого понижения температуры плавления не наблюдается. В качестве иллюстрации приведем несколько примеров кислот с 18 атомами углерода

$CH_3(CH_2)_{16}COOH$

стеариновая кислота, т. пл. 69,16°C

$CH_3(CH_2)_7-CH$
$\quad\quad\quad\quad\|$
$HOOC(CH_2)_7-CH$

олеиновая кислота (*цис*), т. пл. 13,3 °C (α) и 16,2 °C (β)

$CH_3(CH_2)_7-CH$
$\quad\quad\quad\quad\|$
$\quad\quad\quad HC-(CH_2)_7COOH$

элаидиновая кислота (*транс*), т. пл. 51 °C

$CH_3(CH_2)_4-CH$
$\quad\quad\quad\quad\|$
$CH-CH_2-CH$
$\|$
$CH-(CH_2)_7-COOH$

линоленовая кислота (*цис, цис*), т. пл. —5 °C

$CH_3(CH_2)_3CH=CH-CH=CH-CH=CH(CH_2)_7COOH$

β-олеостеариновая кислота (*транс, транс, транс*), т. пл. 71 °C

Введение функциональных групп в ароматическое ядро приводит в некоторых случаях к понижению температуры плавления. Однако функциональные группы, в состав которых входит гидроксильная группа (гидроксил, карбоксил, сульфогруппа и др.), всегда вызывают повышение температуры плавления (табл. 37).

Таблица 37

Влияние введения первой функциональной группы в молекулу бензена

Производные бензена	$T_{пл}$, °C	Производные бензена	$T_{пл}$, °C
C_6H_6	5,5	C_6H_5COOH	121,7
C_6H_5Cl	—45	$C_6H_5SO_2OH$	50—51
$C_6H_5NO_2$	5,7	$C_6H_5OCH_3$	—37,3
$C_6H_5NH_2$	—6,1	$C_6H_5COOCH_3$	—12,5
$C_6H_5C{\equiv}N$	—13	$C_6H_5SO_2Cl$	14,5
C_6H_5NO	68	C_6H_5COCl	—1
C_6H_5OH	43		

Введение последующих функциональных групп в ароматическое ядро приводит всегда к дальнейшему повышению температуры плавления.

Довольно определенная закономерность наблюдается для дизамещенных бензенов: наиболее высокими $T_{пл}$ характеризуются *п*-изомеры, наиболее низкими — чаще всего *м*-изомеры (табл. 38).

Таблица 38

Температура плавления дизамещенных бензенов

Заместители	$T_{пл}$ изомеров, °C		
	орто-	мета-	пара-
CH_3, CH_3	—25,2	—47,9	—13,3
Cl, Cl	—17,5	—24,8	53
NO_2, NO_2	118	89,6	173—174
CH_3, OH	30,9	10,9	36
OH, OH	105	110,1	164—171
OH, NH_2	174	122—123	184 (разл.)
OH, NO_2	45	97	114
OH, Cl, α	7	32,8	43
β	0		
γ	—4,1		
OH, COOH	159	201,3	215

Кристаллические решетки, состоящие из ионов, характеризуются повышенными энергиями образования и соответственно также более

высокими значениями $T_{пл}$ по сравнению с аналогичными молекулярными решетками. Поэтому соли карбоксильных кислот, аминов и т. д. плавятся при более высоких температурах, чем сами кислоты или амины.

По этой же причине высокими $T_{пл}$ характеризуются все соединения, построенные из биполярных цвиттер-ионов (см. стр. 277), например, аминокислоты:

$$^{+}H_3N\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{C}}HCOO^{-}$$

Так, $T_{пл}$ простейшей аминокислоты—глицина (аминоуксусная кислота) достигает 232—236°C (плавится с разложением). Этиловый эфир глицина $H_2NCH_2COOC_2H_5$, для которого цвиттер-ионная форма невозможна, находится в жидком состоянии уже при комнатной температуре.

2. ТЕМПЕРАТУРА КИПЕНИЯ

Температура кипения $T_{кип}$ — это температура, при которой парциальное давление данной жидкости становится равным общему давлению газовой среды, в которой эта жидкость находится. Поэтому температура кипения зависит от давления. Этим широко пользуются в практике, перегоняя высококипящие жидкости в вакууме при умеренных температурах.

В этом разделе речь идет о температуре кипения при нормальном атмосферном давлении, т. е. при 760 *мм рт. ст.* Эта величина является константой, характерной для каждого соединения.

Температура кипения более закономерно зависит от строения, чем температура плавления. Общим правилом является повышение $T_{кип}$ с увеличением молекулярного веса. В пределах отдельных гомологических рядов эта закономерность выдерживается достаточно четко. Однако следует особо выделить соединения, которые в жидком состоянии ассоциированы вследствие образования межмолекулярных водородных связей. К их числу относятся все соединения, молекулы которых содержат гидроксильные группы,— спиртовые, фенольные, входящие в состав карбоксильной группы, и т. д. То же относится к соединениям, содержащим аминогруппы NH_2 и иминогруппы NH. Эти соединения характеризуются существенно более высокой температурой кипения, чем следовало бы ожидать, исходя из их молекулярного веса.

В табл. 39 приведены значения $T_{кип}$ для первых представителей гомологических рядов некоторых важнейших классов соединений.

Яркой иллюстрацией влияния ассоциации на температуру кипения служит сопоставление спиртов ROH с их метиловыми эфирами $ROCH_3$. Эфиры, хотя их молекулярный вес больше на 14 единиц, имеют существенно более низкие $T_{кип}$. То же относится к карбоксильным кислотам и их этиловым эфирам, хотя молекулярный вес последних на 28 единиц больше, чем у соответствующих кислот. Влияние ассоциа-

Таблица 39

Температура кипения (при 760 *мм рт. ст.*) представителей некоторых алифатических классов соединений в зависимости от числа атомов углерода в молекуле

Число атомов углерода в молекуле, *n*	*н*-Алканы	*н*-Алкены $R—CH{=}CH_2$	*н*-1-Алкины $R—C{\equiv}CH$	Циклоалканы	Нормальные первичные спирты ROH	Простые метиловые эфиры $ROCH_3$	Нормальные алкановые кислоты RCOOH	Этиловые эфиры нормальных алкановых кислот $RCOOC_2H_5$**	Нормальные первичные амины RNH_2
1	—161,6	—	—	—	64,7	—23,6	100,5	54,3	—6,7
2	—88,6	—103,9	—83,8	—	78,3	7,5	118,2	78	16,6
3	—42,2	—47,7	—23,3	—33,3	97,2	39,9	141,1	99,1	49
4	—0,5	—6,5	8,6	12,9	117,7	70,3	163,5	121	77,8
5	36,1	30,1	40,2	49,3	138	88,5	186,3	146	104
6	68,8	63,5	71,3	80,7	157,2	—	205,8	168	132,7
7	98,4	93,1	99,8	117	176,3	—	223	186,6	158,3
8	125,7	122,5	126,2	146	194,5	—	239,7	208	179,6
9	149,5	139,5	150,8	170	213	—	255,6	227,5	202,2
10	173,0	172	174	201	231	—	270	269	220,5
15	270,5	—	—	—	—	—	—	—	—
20	344	—	—	—	—	—	—	—	—

* Здесь *n*—число атомов углерода в радикале.
** Здесь *n*—число атомов углерода в ацильном радикале.

ции на $T_{кип}$ видно также на примере первичных, вторичных и третичных аминов:

Соединение	М. в	$T_{кип}$, °C
CH_3NH_2	31	—6,7
CH_3NHCH_3	45	6,9
$(CH_3)_3N$	57	2,9

Как видим, увеличение молекулярного веса при переходе от диметиламина к триметиламину не способно компенсировать падения температуры кипения, вызванного тем, что у последнего нет атомов водорода, способных к образованию водородной связи.

Увеличение степени разветвленности углеродного скелета в алканах сопровождается довольно заметным понижением $T_{кип}$ (табл. 40).

Введение функциональных групп в молекулу алкана или циклического соединения, например бензена, всегда сопровождается повышением температуры кипения. В табл. 41 приводятся данные, характеризующие с этой точки зрения различные функциональные группы, замещающие водород в метане, этане и бензене.

Введение в молекулу более чем одной функциональной группы приводит к резкому возрастанию температуры кипения. Исключение в этом

Таблица 40

Влияние степени разветвленности алканов на температуру кипения

Число атомов углерода	Соединение	$T_{кип}$, °C
5	Пентан	36,1
5	Метилбутан	27,9
5	Диметилпропан	9,5
8	Октан	125
8	3,4-диметилгексан	117,7
8	2,5-диметилгексан	109,1
8	2,2,4-триметилпентан (изооктан)	99,2
8	2,2,3,3-тетраметилбутан	106,3

Таблица 41

Температура кипения (при 760 *мм рт. ст.*) монофункциональных производных метана, этана и бензена

Функциональная группа X	Функциональное производное		
	CH_3X	C_2H_5X	C_6H_5X
—H *	—161,6	—88,6	80,1
—F	—78,6	—37,7	84
—Cl	—24	12,2	132
—Br	4	38,4	156,1
—I	42,5	72,2	188,6
—OH	64,7	78,3	182
$—OCH_3$	—23,6	7,5	155
$-\overset{H}{\overset{\mid}{C}}=O$	20,2	48,8	179,0
$-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$	56,2	79,6	202,3
$-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$	118,2	141,1	249
$-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OCH_3$	57,0	79,9	199,6
$—NH_2$	—6,7	16,6	184,4
$—NHCH_3$	6,9	—	195
$—N(CH_3)_2$	2,9	—	193
—C≡N	81,6	96	191
$-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH_2$	222	—	290
$—NO_2$	101	114	210,9
—SH	5,8	34,7	169,5
$—SCH_3$	36,0	66,9	187

* Исходный углеводород.

Таблица 42

Температура кипения (при 760 *мм рт. ст.*) полигалогензамещенных метанов, °С

X	CH_2X_2	CHX_3	CX_4
F	—56,1	—82,2	—128
Cl	41,1	61	76,8
Br	96,5	150	189,5 (разл.) *
I	180 (разл.)	210 (возг.)	Возгоняется

* Вещество разлагается при указанной температуре и не может быть нагрето до истинной температуры кипения.

отношении составляют фторопроизводные (табл. 42): $T_{кип}$ трифторметана и тетрафторметана ниже, чем дифторметана. Полностью фторированные алканы (перфтороалканы) вообще отличаются низкими температурами кипения, причем, начиная с перфторопентана, они характеризуются даже более низкими температурами кипения, чем соответствующие алканы.

Выше уже говорилось, что способность к образованию межмолекулярных водородных связей, приводящая к возникновению ассоциатов, обусловливает повышение температуры кипения. Если же структура соединения такова, что способность к образованию водородных связей может быть реализована в виде внутримолекулярной водородной связи, успешно конкурирующей с межмолекулярными, то ассоциаты не возникают и наблюдается более низкая температура кипения, чем у аналогичных ассоциированных соединений. Это хорошо иллюстрируется на примере *о*- и *п*-нитрофенолов.

Как правило, температура кипения *о*-, *м*- и *п*-изомеров дизамещенных бензена не слишком различается, причем чаще всего *о*-изомер кипит при наиболее высокой температуре. Так, *о*-, *м*- и *п*-дихлорбензен кипят соответственно при 180—183, 172 и 173,4° С; *о*-, *м*- и *п*-ксилен (диметилбензены) — при 144,4, 139,1 и 138,4° С. *о*-Нитрофенол кипит при 217,2°С, в то время как *п*-нитрофенол при 279° С (с разложением). Это обусловлено тем, что в *о*-нитрофеноле возможно образование внутримолекулярной водородной связи, что для *п*-изомера исключено по стерическим причинам:

о-нитрофенол   *п*-нитрофенол

Глава IX

ПОЛЯРНОСТЬ И ПОЛЯРИЗУЕМОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ

1. ДИПОЛЬНЫЕ МОМЕНТЫ

Согласно представлениям об индукционном эффекте и полярном резонансе, нейтральные молекулы, в которых имеют место эти внутримолекулярные электронные взаимодействия, характеризуются определенным внутренним распределением положительных и отрицательных зарядов. Это распределение может быть приближенно отражено моделью, в которой каждому атому приписывается некий формальный заряд. Молекулы, для которых центры тяжести положительного и отрицательного зарядов не совпадают, называются *полярными*.

При упрощенном анализе внутримолекулярного распределения зарядов любая полярная молекула рассматривается в качестве результирующего диполя, представляющего собой равнодействующую всех более элементарных диполей, входящих в ее состав. В основе такого подхода лежит постулат об аддитивности суммарного дипольного момента молекулы. Согласно этому постулату, различным связям или группам могут быть приписаны определенные значения дипольных моментов, не зависящие от той молекулы, в которой данная связь или группа присутствует. Суммарный дипольный момент молекулы рассматривается как векторная сумма дипольных моментов связей или групп.

Очевидно, что такая аддитивная схема верна настолько, насколько внутримолекулярные электронные взаимодействия локализованы в пределах отдельных связей или групп. Такая локализация в некотором приближении действительно имеет место для индукционного взаимодействия, быстро затухающего при увеличении расстояния между взаимодействующими группами. Поэтому аддитивность дипольного момента соблюдается в достаточно хорошем приближении для молекул, в которых внутримолекулярные электронные взаимодействия представлены только индукционным эффектом.

С общетеоретической точки зрения, экспериментальные значения дипольных моментов молекул служат самой непосредственной основой и проверкой тех модельных представлений, исходя из которых выводятся понятия об индукционном эффекте и полярном резонансе как взаимодействиях, приводящих к определенному распределению электрических зарядов в молекуле.

Любая интерпретация дипольных моментов молекул основывается на определенных значениях моментов связей или групп, которые, в свою очередь, могут быть вычислены только исходя из дипольных моментов соответствующих простых молекул. Однако при этом возникает серьезная трудность, поскольку ни величины дипольного момента связей C—H для различных состояний гибридизации углерода, ни даже

направления * диполей этих связей нельзя вычислить, исходя из экспериментальных значений дипольных моментов молекул. Разные же косвенные или теоретические оценки дипольного момента, например связи (C_{sp^3})—H, приводят к результатам, не совпадающим не только по величине, но даже по знаку — то ли диполь этой связи следует представить как C^+—H^-, то ли как C^-—H^+. Любая система дипольных моментов связей может быть построена только после принятия определенных значений для моментов C—H-связей, по меньшей мере для связи (C_{sp^3})—H. Поэтому существует несколько вариантов такой схемы, приводящих к существенно разным значениям дипольных моментов для одних и тех же связей.

Чтобы избавиться от этих трудностей, вводят дипольные моменты не связей, а групп. При этом в качестве момента группы X принимается разность дипольных моментов производного R—X и стандартного соединения R—H, равная разности дипольных моментов группы C—X и связи C—H. За стандартное соединение обычно принимается либо метан, либо бензен, дипольные моменты которых вследствие молекулярной симметрии равны нулю независимо от направления и величины диполей связей C—H.

В зависимости от наличия или отсутствия оси симметрии, совпадающей с линией связи C—X, различают *регулярные* и *нерегулярные группы*. Для нерегулярных групп, кроме значения группового дипольного момента μ_X, важно знать еще величину угла θ, образуемого направлением диполя группы с линией связи C—X. Для регулярных групп $\theta = 0$.

Кроме формальных зарядов атомов, дипольные моменты молекул, групп или связей отражают также так называемые *атомные составляющие дипольного момента*, обусловленные асимметрией расположения неподеленных электронных пар на гибридных орбиталях, например у атома азота в аммиаке и аминах:



Эта составляющая направлена от атомного ядра вдоль оси симметрии σ-орбитали.

Величина дипольного момента молекулы зависит от условий его определения. Так, дипольный момент одного и того же соединения, измеренный в газовой фазе и в бензене (наиболее растространенной стандартной среде для измерения дипольных моментов), различен. Поэтому следует различать значения дипольных моментов связей или групп,

* Направление вектора диполя молекулы, связи или группы считается условно от положительного его конца к отрицательному, т. е. оно совпадает с направлением смещения центра тяжести электронного облака, по сравнению с локализацией последнего в соответствующей гипотетической неполярной молекуле, связи или группе.

Таблица 43

Дипольные моменты некоторых связей, вычисленные исходя из двух разных гипотез о направлении диполя связи C_{sp^3} — H

Связь *	μ, D: $\mu_{C^-}—_{H^+} = 0{,}4\ D$	μ, D: $\mu_{C^+}—_{H^-} = 0{,}4\ D$	Связь	μ, D
C—F	1,39	2,19	H—O	1,51
C—Cl	1,47	2,27	H—N	1,31
C—Br	1,42	2,22	H—S	0,7
C—I	1,25	2,05	$N^+ \rightarrow O^-$	4,3
C—N	0,45	1,26	$P^+ \rightarrow O^-$	2,9
C—O **	1,1	1,9	$N^+ \rightarrow B^-$	2,55
C—O ***	0,7	1,5		
C—O	2,4	3,2		
C≡N	3,1	3,9		

* Атом, стоящий слева, является положительным полюсом диполя.
** В спиртах.
*** В эфирах.

Таблица 44

Аддитивные групповые составляющие дипольных моментов и углы θ для групп X, приравненные дипольным моментам CH_3 — X и C_6H_5 — X в бензене при 25° C

X	CH_3 — X: μ, D	CH_3 — X: θ, *град*	C_6H_5 — X: μ, D	C_6H_5 — X: θ, *град*
CH_3	0	0	0,37	0
F	—1,79	0	—1,47	0
Cl	—1,87	0	—1,59	0
Br	—1,82	0	—1,57	0
I	—1,65	0	—1,40	0
CF_3	—2,32	0	—2,54	0
CCl_3	—1,57	0	—2,04	0
OH	—	—	1,55	90
OCH_3	—1,28	124	1,28	72
NH_2	1,46	91	1,53	48,5
$N(CH_3)_2$	0,86	109	1,58	30
NO_2	—3,10	0	—4,01	0
CHO	—2,49	125	—2,96	146
$COCH_3$	—2,75	120	—2,96	132
COOH	—1,63	106	—	—
$COOCH_3$	—	—	—1,83	110

Примечание. Групповой момент положителен, если группа X является положительным концом диполя.

определенные в газовой фазе, в бензене или каком-либо другом растворителе.

Несмотря на неопределенность дипольных моментов связей C—H, сопоставление экспериментальных значений дипольных моментов с векторными суммами моментов связей или групп позволяет делать вполне

лне определенные выводы о характере зависимости дипольных моментов от особенностей строения молекул.

В качестве измерительной единицы молекулярных дипольных моментов используется *дебай* (D) ($1D = 1\cdot 10^{-18}$ электростатических единиц). Диполь, состоящий из двух единичных зарядов, удаленных друг от друга на 1 Å, обладает моментом в 4,80 D.

Значения дипольных моментов некоторых связей и групп приведены в табл. 43 и 44.

ЗАВИСИМОСТЬ АДДИТИВНОГО ЗНАЧЕНИЯ ДИПОЛЬНОГО МОМЕНТА ОТ ГЕОМЕТРИИ МОЛЕКУЛЫ

Если влиянием электронных эффектов можно пренебречь, то дипольный момент молекулы может быть представлен как векторная сумма групповых моментов. При этом существенное значение имеют как абсолютные величины последних, так и пространственная ориентация групповых диполей, характеризующаяся углами между направлениями диполей групп. Для простейшего случая двух таких диполей, моменты которых равны $\vec{\mu}_1$ и $\vec{\mu}_2$, их сумма $\vec{\mu}$ равна

$$\vec{\mu} = (\mu_1^2 + \mu_2^2 - 2\mu_1\mu_2 \cos\varphi),$$

где φ — угол между направлениями диполей $\vec{\mu}_1$ и $\vec{\mu}_2$.

Направление $\vec{\mu}$ определяется обычным параллелограммом сложения векторов (рис. 25).

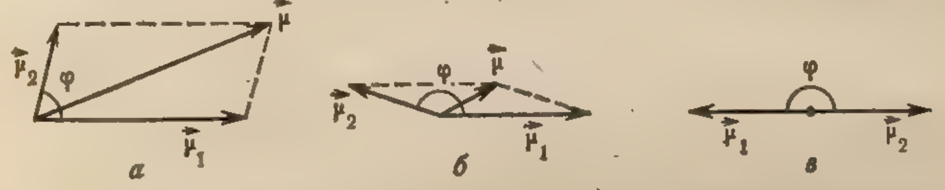


Рис. 25. Представление дипольного момента $\vec{\mu}$ молекулы как векторной суммы моментов $\vec{\mu}_1$ и $\vec{\mu}_2$ двух связей или групп. При значениях угла φ между направлениями моментов $\vec{\mu}_1$ и $\vec{\mu}_2$, превышающих 90°, имеет место частичная компенсация моментов μ_1 и μ_2, а при $\varphi = 180°$ и $|\vec{\mu}_1| = |\vec{\mu}|_2$ — полная компенсация

При $0° \leqslant \varphi \leqslant 90°$ (см. рис. 25, *а*) $\cos\varphi > 0$ и дипольный момент $\vec{\mu}$ молекулы превышает значение каждого из групповых моментов $\vec{\mu}_1$ и $\vec{\mu}_2$. При $90° \leqslant \varphi \leqslant 180°$ (см. рис. 25, *б*) дипольный момент $\vec{\mu}$ может стать меньше одного из групповых моментов (скажем $\vec{\mu}_1$), что достигается при $\cos\varphi < -\frac{\mu_2}{2\mu_1}$. При $\varphi = 180°$ ($\cos\varphi = 0$) и $|\vec{\mu}_1| = |\vec{\mu}_2|$ (см. рис. 25, *в*) величина результирующего момента равна нулю. Этот результат представляет собой частный случай общего положения, что дипольные моменты центросимметричных молекул, в которых все групповые моменты компенсируются противоположно направленными моментами идентичных групп, равны нулю.

К числу таких молекул относятся все алканы, поскольку равнодействующая дипольных моментов трех связей С—Н в метильной группе равняется дипольному моменту связи С—Н и т. д. В метане это приводит к компенсации дипольного момента любой из четырех связей С—Н моментами оставшихся трех связей. Если отождествить понятия эффективной электроотрицательности и поляризующего действия заместителя, характеризуемого его групповым дипольным моментом, то можно объяснить, почему индукционные постоянные σ * для водорода и всех насыщенных алкидов составляют обособленную шкалу. Можно предположить, что σ * для этих заместителей отражает их поляризуемость под влиянием «электроотрицательных» заместителей, а σ * для последних — их поляризующее действие (см. стр. 86).

Существенно различают дипольные моменты геометрических изомеров. В симметричных *транс*-изомерах с регулярными группами у двойной связи имеет место компенсация групповых моментов и их дипольные моменты равны нулю. В случае несимметрично замещенных двойных связей дипольные моменты *транс-* (*анти-*) и *цис-* (*син-*) изомеров также значительно различаются:

транс-($\mu=0$) *цис*-($\mu=2,42$ D)

транс-($\mu=0,50D$) *цис*-($\mu=7,38D$)

анти-($\mu=0$) *син*-($\mu=3,0D$)

При вращении вокруг одиночной связи С—С в соединениях типа X CH_2—CH_2—X′ меняется угол между направлениями диполей связей С—X и С—X′ (или групп CH_2X и CH_2X'). Вследствие этого различные конформеры одного и того же соединения характеризуются разными значениями дипольного момента. Так, для *транс-* конформации 1,2-дихлорэтана $\mu=0$ (центросимметричная конфигурация), а для *гош*-конформации $\mu=2,63$ D. Исходя из экспериментального значения $\mu=1,47$ D, можно рассчитать, что при 25° С 31,3% указанного соединения находится в форме *гош*-конформера.

Сильно различаются также дипольные моменты конформеров или стереоизомеров замещенных алициклических систем, что позволяет сопоставлять экспериментально измеренные и рассчитанные для различных конформеров или стереоизомеров значения дипольных моментов, чтобы уточнить пространственное строение таких соединений.

Существенно различаются дипольные моменты изомерных *о*-, *м*- и *п*-дизамещенных бензенов. В этом случае следует пользоваться групповыми моментами, определенными для монозамещенных бензенов, причем для *о*- и *п*-изомеров аддитивность соблюдается лишь в том случае, если отсутствует прямое полярное сопряжение между заместителями, для чего оба они должны принадлежать либо к типу $+R$, либо к $-R$. Для *п*-изомеров с одинаковыми регулярными заместителями $\mu=0$ (центросимметричность). Если же оба заместителя нерегулярны, то для различных поворотных изомеров дипольные моменты неодинаковы, а результирующий момент молекулы зависит от относительного содержания этих конформеров, т. е. усредняется с учетом свободного вращения.

Ниже приведено несколько примеров дизамещенных бензенов, с указанием экспериментально измеренных и вычисленных по аддитивной схеме значений дипольных моментов

NO_2, NO_2 (*о*): $\mu_{эксп}=6{,}00D$, $\mu_{выч}=6{,}93D$

NO_2, NO_2 (*м*): $\mu_{эксп}=3{,}88D$, $\mu_{выч}=4{,}01D$

NO_2, NO_2 (*п*): $\mu_{эксп}=0$, $\mu_{выч}=0$

Cl, Cl (*о*): $\mu_{эксп}=2{,}27D$, $\mu_{выч}=2{,}76D$

Cl, Cl (*м*): $\mu_{эксп}=1{,}48D$, $\mu_{выч}=1{,}54D$

Cl, Cl (*п*): $\mu_{эксп}=0$, $\mu_{выч}=0$

NO_2, Cl (*о*): $\mu_{эксп}=4{,}35D$, $\mu_{выч}=5{,}00D$

NO_2, Cl (*м*): $\mu_{эксп}=3{,}44D$, $\mu_{выч}=3{,}44D$

NO_2, Cl (*п*): $\mu_{эксп}=2{,}57D$, $\mu_{выч}=2{,}42D$

транс-конформация
$\mu_{выч} = 0$

цис-конформация
$\mu_{выч} = 2,40D$

$\mu_{эксп} = 1,71D$
(для смеси конформеров)

Для *м*- и *п*-изомеров с регулярными заместителями экспериментальные значения дипольных моментов близки к аддитивным, а для *о*-заместителей вычисленные значения заметно выше экспериментальных. Это можно считать признаком наличия существе́нного взаимодействия между *о*-заместителями.

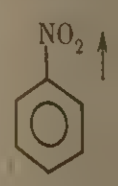
ВЛИЯНИЕ ИНДУКЦИОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НА ДИПОЛЬНЫЕ МОМЕНТЫ

Отмеченные отклонения от аддитивности для *о*-дизамещенных бензенов могут быть объяснены индукционным взаимодействием между двумя *о*-заместителями. Это частный случай изменения групповых моментов или моментов связей под влиянием близкорасположенных электроотрицательных групп, или взаимной поляризации диполей, приводящей к уменьшению соответствующих дипольных моментов. Наиболее наглядно такое уменьшение может быть продемонстрировано на примере галогензамещенных метанов.

Поскольку дипольный момент группы CH_3 должен равняться моменту связи C—H, а момент группы CX_3 — моменту связи C—X, то моменты моногалогено- и тригалогенометана (с одним и тем же галогеном) должны быть равны. На самом же деле величины μ для всех тригалогенометанов заметно ниже, чем для соответствующих моногалогенометанов. Так, для CH_3Cl и $CHCl_3$ дипольные моменты (газ) равны соответственно 1,87 и 1,2 *D*. Моменты связей C—H (принятые равными нулю в CH_3Cl) возрастают, а связей C—Cl — уменьшаются по мере накопления атомов хлора у углеродного атома, что объясняется наложением дополнительных составляющих, индуцированных диполями C—Cl.

Появлением дополнительных индуцированных составляющих в диполях связей C—H и C—C объясняется тенденция увеличения дипольных моментов алкилгалогенидов по мере удлинения и разветвления алкильного радикала, что видно из следующих примеров:

Соединение	μ, *D* (газ)
CH_3—Cl	1,87
CH_3CH_2—Cl	2,0
$CH_3CH_2CH_2$—Cl	2,04
$(CH_3)_2CH$—Cl	2,15
$(CH_3)_3C$—Cl	2,15



ВЛИЯНИЕ ПОЛЯРНОГО РЕЗОНАНСА С π-ЭЛЕКТРОННОЙ СИСТЕМОЙ

Поскольку полярное сопряжение обусловливает перераспределение электрических зарядов в молекуле, оно сказывается на дипольных моментах молекул. Именно влиянием полярного резонанса принято объяснять существенные различия в значениях групповых моментов, определенных исходя из замещенных метанов и замещенных бензенов *.

Исходя из изложенных выше представлений о природе полярного сопряжения между $+R$- и $-R$-заместителями и π-электронными системами, следует ожидать определенных различий между алифатическими и ароматическими групповыми моментами для одних и тех же заместителей в зависимости от характера присущих им электронных эффектов.

Метил и другие алкильные заместители обладают незначительным индукционным эффектом и относятся к типу $+R$ (гиперконъюгация). Их алифатические моменты, как об этом уже было сказано, равны нулю. В толуене и других алкилбензенах должен был бы появляться дипольный момент, направленный от алкильной группы к ароматическому ядру, поскольку $+R$-эффект обусловливает смещение электронного заряда от заместителя к π-электронной системе.

Экспериментальное значение дипольного момента для толуена $\mu = 0{,}37\ D$. Чтобы установить направление момента, можно воспользоваться сопоставлением значений (бензен, 25° C) для следующего ряда соединений:

$C_6H_5NO_2$ (NO_2 ↑)	p-$ClC_6H_4NO_2$ (NO_2 ↑, Cl (↓))	$C_6H_5NH_2$	p-$ClC_6H_4NH_2$ (NH_2 (↓), Cl ↓)	p-$CH_3C_6H_4NH_2$ (NH_2 ↓, CH_3 (↑))
$\mu = 4{,}01D$	$\mu = 2{,}57D$	$\mu = 1{,}53D$	$\mu = 2{,}97D$	$\mu = 1{,}27D$

(в скобках указывается направление дипольного момента, неизвестное заранее и оцениваемое из экспериментального значения μ для данной молекулы):

Направление момента в нитробензене можно считать известным, поскольку NO_2 является электроотрицательным и $-R$-заместителем. Значение μ у n-хлорнитробензена существенно меньше, чем у нитробензена, что говорит о направленности момента группы —Cl от ядра, как указано около формулы в скобках. Для n-хлоранилина μ заметно больше, чем для анилина, что говорит о направленности момента группы $-NH_2$ к ядру. В то же время дипольный момент n-толуидина (n-аминотолуена) заметно меньше, чем у анилина. Следовательно, дипольный момент группы $-CH_3$ направлен к ядру, чего и следовало

* При этом неизбежно допущение, что различие между дипольными моментами связей C—H в метане и в бензене несущественно. Это хотя и правдоподобно, но не может быть строго доказано.

7 № 662

ожидать, исходя из $+R$-характера этой группы. Однако такой же результат получится, если учитывать бо́льшую электроотрицательность как водорода, так и sp^2-углерода по сравнению с sp^3-углеродом. Замена диполя связи C_{sp^2}—H неопределенного направления на больший по абсолютной величине диполь связи C_{sp^2}—C_{sp^3} должна привести к результирующему диполю, направленному к ядру, если эта составляющая перевешивает диполь группы $—CH_3$, равный диполю связи $\overset{+}{C}—\overline{H}$.

Векторная разность между групповыми моментами для производных бензена и метана (для нерегулярных групп — между компонентами этой разности, приходящиеся на направление связи C—X) может считаться обусловленной полярным сопряжением между заместителем и ароматическим кольцом. Поэтому указанную разность принято называть *резонансным* или *мезомерным моментом* соответствующих групп. Для $+R$-заместителей мезомерный момент направлен от заместителя к ядру и характеризуется положительным числом, для $—R$-заместителей направлен от ядра и имеет знак минус. Приведенные в табл. 45 значения мезомерных моментов для некоторых заместителей как по знаку, так и по величине соответствуют представлениям об электронной природе этих заместителей. Они количественно согласуются (линейно связаны) с соответствующими величинами резонансных постоянных заместителей (см. табл. 2, стр. 87).

Таблица 45

Мезомерные (резонансные) моменты $\mu_м$ заместителей

Заместитель	$\mu_м$	Заместитель	$\mu_м$
$—CH_3$	0,35	$—NH_2$	1,02
—F	0,41	$—N(CH_3)_2$	1,66
—Cl	0,41	$—CF_3$	—0,2
—Br	0,43	$—CCl_3$	—0,5
—I	0,50	$—COCH_3$	—0,46
$—OCH_3$	0,96	$—NO_2$	—0,76
—SH	0,8	—C≡N	—0,45
$—SCH_3$	0,44		

Влияние полярного резонанса с π-электронной системой наблюдается, конечно, не только в случае замещенных бензенов, но и для всех остальных ароматических и ненасыщенных систем. В качестве простейшего примера можно привести винильные производные, дипольные моменты которых закономерно отличаются от моментов для соответствующих замещенных этилов так, что в случае $+R$-заместителей дипольный момент уменьшается, а в случае $—R$-заместителей — увеличивается. Соответствующие разности могут рассматриваться как мезомерные моменты заместителей для винильной системы (табл. 46).

При интерпретации мезомерных моментов следует иметь в виду, что они характеризуют не только величину изменения зарядов на заместителе и на π-электронной системе, но также и расстояние между

Таблица 46

Дипольные моменты для замещенных винилов $CH_2=CH-X$ в сопоставлении с моментами для CH_3-X и соответствующие мезомерные моменты $\mu_м$

Заместитель	$CH_2=CH-X$ μ_2, D	CH_3-X μ_1, D	$\mu_м=\mu_1-\mu_2$
$-CH_3$	0,36	0	0,36
$-F$	−1,43	−1,79	0,36
$-Cl$	−1,44	−1,87	0,43
$-Br$	−1,41	−1,82	0,41
$-I$	−1,26	−1,65	0,39
$-CF_3$	−2,45	−2,32	−0,13
$-C\equiv N$	−3,89	−3,47	−0,42
$-NO_2$	−3,41	−3,10	−0,31

центрами тяжести зарядов, наличие которых обусловлено полярным резонансом. Поэтому прямое, без учета этого расстояния, сопоставление мезомерных моментов разных π-электронных систем еще не может служить методом сравнения их способности к участию в полярном сопряжении.

Наличие мезомерного момента и его отрицательный знак для таких заместителей, как CCl_3 и CF_3, согласуется с тем, что было сказано об их $-R$-природе и об электроноакцепторной гиперконъюгации (см. раздел 5 главы II).

ВЛИЯНИЕ ПОЛЯРНОГО РЕЗОНАНСА МЕЖДУ $+R$- И $-R$-ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ

Понятие о полярном резонансе между заместителями типа $+R$ и $-R$, связанными друг с другом непосредственно или примыкающими к сопряженным положениям π-электронной системы, приводит к представлению о передаче электронного заряда от $+R$-заместителя на $-R$-заместитель. Такая перекачка заряда должна привести к появлению дополнительного компонента дипольного момента, направленного в сторону $-R$-заместителя, что может быть обнаружено (с точностью до индукционной составляющей) при сопоставлении экспериментальных значений μ с аддитивными величинами. Для соответствующих систем такие отклонения от аддитивности действительно наблюдаются.

Примером соединения, в котором $+R$- и $-R$-заместители непосредственно связаны друг с другом, служит диметилформамид

$$(CH_3)_2N-\overset{\overset{\large H}{|}}{C}=O \leftrightarrow (CH_3)_2N^+=\overset{\overset{\large H}{|}}{C}-O:^-$$

Аддитивное значение дипольного момента для этого соединения равно 2,58 D, в то время как экспериментально найденная величина — 3,86 D. С учетом углов θ для компонента, обусловленного полярным

резонансом, получается величина 1,70 D, направленная, как и следовало ожидать, от заместителя $(CH_3)_2N$— к заместителю $-\overset{H}{\overset{|}{C}}=O$.

Аналогичное положение наблюдается, когда $+R$- и $-R$-заместители примыкают к сопряженным положениям π-электронной системы. Лучше всего это можно иллюстрировать на примере производных бензена, поскольку мезомерные моменты, обусловленные полярным сопряжением с ароматическим ядром, уже учтены в соответствующих групповых вкладах. В то время как дипольный момент *м*-нитроанилина близок к аддитивной величине, величины для *о*- и *п*-нитроанилина * значительно больше аддитивных:

NO_2, NH_2 (*о*-): $\mu_{адд}=3{,}81D$, $\mu_{эксп}=4{,}96D$

NO_2, NH_2 (*м*-): $\mu_{адд}=4{,}81D$, $\mu_{эксп}=4{,}86D$

NO_2, NH_2 (*п*-): $\mu_{адд}=5{,}16D$, $\mu_{эксп}=6{,}33D$

То же наблюдается и для других дизамещенных бензенов с одним заместителем типа $+R$ и другим типа $-R$.

Дополнительный компонент $\mu_{вз}$ дипольного момента, появляющийся в таких системах, может служить некоторой мерой резонансного взаимодействия между заместителями типа $+R$ и $-R$. Величины $\mu_{эксп}$, $\mu_{адд}$ и $\mu_{вз}$ для некоторых *п*-дизамещенных бензенов приведены в табл. 47.

Таблица 47

Влияние полярного сопряжения между $+R$ и $-R$-заместителями на дипольные моменты *п*-дизамещенных бензенов

Заместители		$\mu_{эксп}$	$\mu_{адд}$	$\mu_{вз}$
$+R$	$-R$			
$-N(CH_3)_2$	$-N=O$	6,90	4,41	2,63
	$-CHO$	5,60	4,16	1,53
	$-NO_2$	6,93	5,46	1,48
	$-COCH_3$	5,05	4,00	1,20
	$-CF_3$	4,62	4,01	0,61
	$-C\equiv N$	5,90	5,50	0,41
$-NH_2$	$-NO_2$	6,33	5,16	1,19
$-OH$	$-CHO$	4,23	3,34	1,05
$-Br$	$-NO_2$	2,66	2,44	0,22

* Вспомним, что индукционное взаимодействие между двумя *о*-заместителями уменьшает величину μ по сравнению с аддитивным значением.

Сопоставление $\mu_{эксп}$ и $\mu_{адд}$ позволяет делать довольно определенные заключения о наличии $+R$- или $-R$-характера тех или иных заместителей. Рассмотрим это на примере группы $—SCH_3$. Дипольные моменты как *п*-нитротиоанизола, так и *п*-диметиламинотиоанизола больше аддитивных — величины $\mu_{вз}$ равны, соответственно 0,46 *D* и 0,70 *D*. Из этого следует, что метилмеркаптогруппа обладает как $+R$-, так и $—R$-характером, в соответствии с наличием у атома серы как неподеленной электронной пары, так и вакантных *d*-орбиталей:

п-нитротиоанизол
($\mu_{эксп}=4{,}43D$; $\mu_{адд}=3{,}99D$; $\mu_{вз}=0{,}46D$)

п-диметиламинотиоанизол
($\mu_{эксп}=2{,}82D$; $\mu_{адд}=2{,}24D$; $\mu_{вз}=0{,}70D$)

Аналогично ведут себя триметилсилильная группа $Si(CH_3)_3$, а также группа $—Sn(CH_3)_3$, для которых значения $\mu_{вз}$, вычисленные по данным для *п*-диметиламинопроизводных, равны соответственно 0,70 *D* и 0,77 *D*.

В то же время для *п*-диметиламиноанизола (*п*-диметиламинометоксибензена) $\mu_{вз}=0$, что согласуется с отсутствием у группы $—OCH_3$ $—R$-характера, поскольку атом кислорода не обладает вакантными валентными орбиталями.

ВЛИЯНИЕ СТЕРИЧЕСКИХ ПРЕПЯТСТВИЙ СОПРЯЖЕНИЮ

Компоненты мезомерного момента или только что рассмотренные $\mu_{вз}$ отличны от нуля только при условии, что полярное сопряжение между заместителем и π-электронной системой или между заместителями типа $+R$ и $—R$ действительно имеет место. Такое сопряжение возможно, если соблюдается условие копланарности, которое может быть частично или полностью нарушено, если заместитель по каким-либо

причинам вывернут из плоскости π-электронной системы так, что частично или полностью нарушается перекрытие π-орбиталей. В замещенных бензенах такой эффект может быть вызван достаточно объемистыми *о*-заместителями, обусловливающими стерические препятствия сопряжению, например:

$\mu=4{,}01D$ $\mu=3{,}67D$ $\mu=3{,}17D$

$\mu=1{,}61D$ $\mu=1{,}05D$ $\mu=6{,}93D$ $\mu=4{,}11D$

При интерпретации этих данных следует иметь в виду, что дополнительные заместители введены в указанные молекулы с соблюдением требования центросимметричности, поэтому они не влияют на величину дипольного момента.

2. МОЛЕКУЛЯРНАЯ РЕФРАКЦИЯ

Величина

$$r_{\infty}=\frac{n_{\infty}^2-1}{n_{\infty}^2+2}\cdot\frac{1}{d},$$

где n_{∞} — показатель преломления, экстраполированный к бесконечной длине волны, d — плотность данного вещества,— называется *удельной рефракцией*. В очень грубом приближении r_{∞} не зависит от природы вещества. С точки зрения применения в химии, важны именно те относительно небольшие изменения в величине r_{∞}, которые зависят от состава и строения вещества. Обычно пользуются не r_{∞}, а показателем преломления при конечной длине волны, как правило, для желтой (D) линии натрия, красной (C) или голубой (F) линии водорода — n_D и r_D, n_C и r_C, n_F и r_F соотвественно.

Удельная рефракция имеет размерность [$см^3$] и она рассматривается как «истинный», или оптический, объем, занимаемый 1 *г* вещества за вычетом пустот между молекулами. Этот объем определяется в основном пространством, занимаемым валентными электронами. Он является одновременно мерой электронной поляризуемости данного вещества. Чем больше r, тем меньшее внешнее электрическое поле требуется для вызова данного искажения в распределении электронного заряда.

Величина R, равная произведению удельной рефракции на молекулярный вес M (формула Лорентца — Лоренца), называется *молекулярной рефракцией* *

$$R = Mr = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d}.$$

С одной стороны, R представляет собой меру молярной поляризуемости данного соединения. С другой стороны, это произведение молярного объема $\frac{M}{d}$ на рефракцию $\frac{n^2-1}{n^2+2}$. Последняя величина служит поправочным коэффициентом, приводящим кажущийся молярный объем к истинному.

В основу исследования зависимости молекулярной рефракции от строения берется постулат об аддитивности этой величины. Согласно этому постулату R рассматривается как сумма атомных или связевых инкрементов (вкладов) рефракции. Если за основу берутся атомные рефракции, то приходится вводить особые дополнительные инкременты для двойных и тройных связей, а также для других структурных особенностей. Наряду с атомными используются также групповые инкременты, в неявной форме включающие определенные поправки, связанные с особенностями строения.

Все это аналогично положению, с которым мы уже встречались при рассмотрении возможных путей применения аддитивной схемы к энергии или энтальпии образования органических соединений. Постулат об аддитивности молекулярной рефракции фактически не соответствует действительности. Как и в случае энергии образования, можно пытаться сохранить принцип аддитивности, либо увеличивая количество исходных элементарных единиц аддитивной схемы, принимая в качестве последних все более и более сложные структурные фрагменты, либо считая все отклонения от аддитивных значений проявлениями различных внутримолекулярных взаимодействий. Применительно к молекулярным рефракциям в настоящее время более разработан первый подход, хотя его и нельзя считать наиболее перспективным, так как он требует введения все более возрастающего количества эмпирических постоянных.

Некоторые атомные и групповые рефракции, а также соответствующие дополнительные инкременты приведены в табл. 48. В табл. 49 даны рефракции наиболее часто встречающихся связей.

Классической областью применения молекулярной рефракции в органической химии является структурный анализ. Сопоставляя экспериментальное значение R с аддитивными, рассчитанными для разных возможных изомеров при данном составе и молекулярном весе, выбирают в качестве наиболее правдоподобной ту структуру, аддитивная рефракция которой ближе к измеренной для исследуемого соединения.

Положительное отклонение экспериментально измененной молекулярной рефракции от аддитивных значений называется *экзальтацией молекулярной рефракции* (ER). Наличие или отсутствие экзальтации для данного соединения зависит от степени детализации исходной

---

* Для молекулярной рефракции используются также обозначения MR и R_m.

Таблица 48

Атомная и групповая рефракция (по Фогелю) для желтой (*D*) линии натрия

Атом или группа	R_D
H	1,028
C	2,591
O (эфиры)	1,764
O (ацетали)	1,607
C=O (кетоны)	4,601
O ‖ C—O (сложные эфиры)	6,200
OH (спирты)	2,546
COOH	7,226
F	0,81
Cl	5,844
Br	8,741
I	13,954
NH_2 (первичные алифатические амины)	4,438
NH (вторичные алифатические амины)	3,610
NH (вторичные ароматические амины)	4,678 *
N (третичные алифатические амины)	2,744
N (третичные ароматические амины)	4,243 *
NO_2	6,713
S (сульфиды)	7,921
S—S (дисульфиды)	16,054
S—H (тиолы)	8,757
$R_{\mid=}$ (инкремент двойной связи)	1,575
$R_{\mid\equiv}$ (инкремент тройной связи)	1,977
Инкременты карбоциклов:	
△	0,614 **
□	0,317
⬠	—0,18
⬡	—0,15

* Содержит экзальтацию полярного сопряжения с ароматическим циклом.

** Этот инкремент недостаточно постоянен, так как зависит от структуры производного циклопропана.

системы аддитивных инкрементов. Например, если в эту систему не включать инкременты для двойных или тройных связей, то экзальтация будет наблюдаться для всех соединений, молекулы которых содержат такие связи, и т. д. Из применяемых на практике таблиц аддитивных инкрементов следует, что экзальтация появляется обычно для молекул, в которых имеет место либо сопряжение между двумя или бóльшим количеством π-электронных систем, либо полярное сопряже-

Таблица 49

Рефракция некоторых связей (по Фогелю)

Связь	R_D	Связь	R_D
C—H	1,676	C=S	11,91
C—C	1,296	C—N	1,57
C=C	4,17	C=N	3,76
C≡C (концевая)	5,87	C≡N	4,82
C≡C (не концевая)	6,24	O—H (спирты)	1,66
C—C (в ароматических циклах)	2,688	O—H (кислоты)	1,80
C—F	1,44	S—H	4,80
C—Cl	6,51	S—S	8,11
C—Br	9,38	S=O	0,20
C—I	14,61	N—H	1,76
C—O (эфиры)	1,54	N—O	2,43
C—O (ацетали)	1,46	N^-—O^+	1,78
C=O	3,32	N=O	4,00
C=O (метилкетоны)	3,49	N—N	1,99
C—S	4,61	N=N	4,12

ние между $+R$-или—R-заместителями и π-электронной системой. Определенные экзальтации можно включить в качестве дополнительных инкрементов в аддитивную схему. Замечено, что приблизительное постоянство для данного типа сопряжения сохраняет величина ER, деленная на молекулярный вес $\left(\frac{ER}{M}\right)$, т. е. экзальтация не молекулярной, а удельной рефракции ($E\Sigma_{\text{рефр}}$), значение которой для некоторых типов сопряжения приведено в табл. 50.

Наряду с рефракциями используются также молекулярные и удельные дисперсии, представляющие собой разности рефракций R, измеренных при различных длинах волн, например разности R_F и R_C. В экзальтациях дисперсии сопряжение проявляется более ярко, чем в экзальтациях рефракции.

Поскольку аддитивность молекулярной рефракции соблюдается лишь приближенно, приходится вводить все новые инкременты и поправки. Поэтому использование сопоставления аддитивных значений молекулярных рефракций с экспериментальными для структурного анализа в настоящее время довольно ограничено.

Однако как показатель преломления, так и плотность, используемые при вычислении R, являются характерными физическими постоянными для каждого соединения. К тому же эти величины можно измерить с большой точностью, применяя несложную и доступную аппаратуру. Поэтому показатель преломления и плотность вместе с температурой плавления и температурой кипения входят в число стандартных характеристик чистых органических соединений.

Величина атомной, групповой или связевой рефракции представляет существенный интерес в другом аспекте, поскольку она является мерой поляризуемости соответствующих структурных фрагментов. Из данных табл. 48 и 49 видно, что поляризуемость, т. е. «подвижность»

Таблица 50

Значение удельной экзальтации $E\Sigma_{рефр}$ для некоторых типов сопряжения

Фрагмент молекулы	$E\Sigma_{рефр}\cdot 100$
—CH=CH—CH=CH—	1,90
—CH=CH—C(R)=CH—	1,10
C_6H_5—CH=CH—	1,10
C_6H_5—C(R)=CH—	0,70
—CH=CH—C(H)=O	1,80
—CH=CH—C(R)=O	0,90
—CH=CH—C(OR)=O	0,80
—CH=CH—CH=CH—C(H (R))=O	3,3

электронов, существенно больше для π-связей по сравнению с σ-связями. При этом увеличение длины π-электронной системы приводит к росту поляризуемости, что отражает делокализацию π-электронов в пределах всей сопряженной системы.

Рефракция атомов или групп, а также отдельных молекул или ионов, включая простейшие неорганические соединения, может служить количественной мерой поляризуемости реакционных центров — одного из существенных факторов, определяющих зависимость реакционной способности однотипных реагентов от их химической природы.

В последнее время делаются попытки пересмотреть всю систему интерпретации молекулярных рефракций, устанавливая «истинные», строго постоянные аддитивные вклады и рассматривая все отклонения от аддитивности как проявление внутримолекулярных электронных взаимодействий, подлежащих особому учету. Возможность такого подхода подтверждена на примере количественной интерпретации удельных экзальтаций, обусловленных (полярным) сопряжением $+R$ и $-R$-заместителей с π-электронными системами. Величины $E\Sigma_{рефр}$ для одних и тех же заместителей, связанных с разными, или по-разному замещен-

Таблица 51

Значения «истинных» аддитивных вкладов R_D и инкременты взаимодействия (по Б. А. Зайцеву) для некоторых структурных единиц в сравнении с инкрементами групп или связей, принятыми в классической аддитивной схеме

Атом, группа или инкремент	«Истинный» универсальный вклад по Зайцеву	Средний вклад по Фогелю	Диапазон изменения вклада в зависимости от типа соединений
CH_2	4,641±0,005	4,647	4,627—4,656
H	1,034	1,028	1,028—1,26
C	2,573	2,591	2,11—2,558
$R_{\vert=}$	1,37	1,575 *	1,575—1,679
Инкремент гиперконъюгации на $RCH_2—CH{=}\underset{\vert}{C}—$	0,28	—	—
$R_{\vert\equiv}$	1,61	1,977 *	1,977—2,77
Инкремент гиперконъюгации на $RCH_2—C{\equiv}C$	0,40	—	—
$C_6H_5—$	25,152	25,359 *	—
Инкремент взаимодействия (гиперконъюгации) на $RCH_2—C_6H_5$	0,320	—	—
То же, для $CH_3—C_6H_5$	0,270	—	—
N	2,145±0,005	Существенно зависит от соединения	
Инкремент взаимодействия атома азота с алкильной группой для $R—\underset{\vert}{N}—$	0,269	—	—
C=O	5,038	4,601 *	4,601—4,758
Инкремент взаимодействия группы CH_3 с карбонильной для $CH_3—\underset{\vert}{C}{=}O$	—0,114	—	—
То же, для остальных алкильных групп	—0,232	—	—

* Включает усредненный вклад взаимодействия.

ными π-электронными системами, находятся в пропорциональной зависимости друг от друга, а также от постоянных σ_R^+ и σ_R^- заместителей, характеризующих их способность к полярному резонансу (см. главу IV).

Более трудной задачей является «очистка» исходных атомных или групповых (связевых) инкрементов от вкладов, обусловленных относительно небольшими эффектами гиперконъюгации и других взаимодействий, имеющих место в алифатических системах. В табл. 51 приведены значения «истинных» аддитивных вкладов и инкрементов взаимодействия для некоторых структурных единиц.

Вычисляя аддитивную рефракцию для бензена, представляемого в виде одной из структур Кекуле, с использованием инкрементов двойных связей, не освобожденных от вклада гиперконъюгации, получают величину, из которой следует отсутствие экзальтации для бензена. Поскольку экзальтация свидетельствует о наличии резонансного взаимодействия, такой результат не согласуется с представлениями об электронном строении ароматических соединений. Если же пользоваться вкладами Б. А. Зайцева (см. табл. 51), то для бензена получается величина $E\Sigma_{\text{рефр}} \cdot 100 = 0{,}55$. Правда, по сравнению с другими сопряженными системами и эта величина представляется аномально низкой.

Согласно изложенному выше, на молекулярную рефракцию влияют только разные типы резонансного взаимодействия. Необходимость учета такого влияния не вызывает сомнения. Однако не исключено, что существует также некоторая зависимость от индукционного взаимодействия. Так, инкременты взаимодействия атома азота или карбонильной группы с алкильными заместителями трудно увязать с резонансными эффектами. Более конкретно эта проблема пока не разработана.

Наконец, не следует упускать из виду, что приведенная выше формула Лорентца — Лоренца для вычисления молекулярной рефракции сама по себе является приближенной.

Глава X

СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ

1. ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ

Поглощение органическими соединениями электромагнитного излучения в ультрафиолетовой и видимой областях света обусловлено электронными переходами между занятыми и вакантными молекулярными орбиталями (МО). Флуоресцентное излучение вызвано обратными электронными переходами

$$\text{Основное состояние} + h\nu \underset{\text{флуоресценция}}{\overset{\text{поглощение света}}{\rightleftarrows}} \text{Возбужденное состояние}$$

На электронные переходы накладываются, в соответствии с законами статистики, колебательно-вращательные. Поэтому в электронных спектрах * органических соединений присутствуют размытые полосы поглощения или испускания, максимумы которых соответствуют не истинной частоте электронного перехода, а наиболее вероятной из всех комбинаций электронного перехода с колебательными и вращательными.

Для уяснения характера и классификации электронных переходов полезно обратиться к упрощенной схеме (рис. 26), изображающий относительные энергетические уровни различных МО. С точки зрения

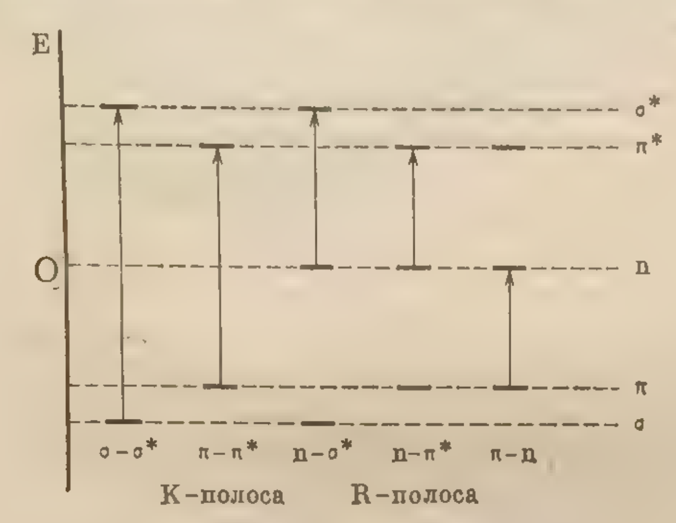


Рис. 26. Энергетическая диаграмма электронных переходов между различными молеулярными орбиталями, соответствующими разным типам полос в электронных спектрах

интерпретации электронных спектров, последние принято классифицировать следующим образом. Каждой σ-связи соответствует связывающая σ-орбиталь и антисвязывающая σ*-орбиталь. Каждой π-связи соответствует связывающая π-орбиталь и антисвязывающая π*-орбиталь. Каждой неподеленной электронной паре или вакантной атомной орбитали соответствует несвязывающая *n*-орбиталь.

Если отсчитывать потенциальную энергию молекулы от состояния изолированных атомов (энергия образования из газообразных атомов), то *n*-орбитали соответствуют нулевому уровню энергии. Наиболее низкими уровнями энергии характеризуются σ-орбитали, затем следуют π-орбитали. Антисвязывающие σ*- и π*-орбитали расположены симметрично σ- и π-орбиталям, считая от нулевой линии.

Из приведенной энергетической диаграммы можно сделать следующие выводы. Переходы σ—σ* связаны с наибольшими энергетическими затратами и им должны соответствовать в спектрах наиболее коротковолновые полосы (высокие частоты). Переходам *n*—σ* и π—π* соответствуют существенно более длинноволновые полосы. Переходы *n*—π*

* Под спектром понимается зависимость интенсивности поглощения или испускания от длины волны или частоты.

или $\pi-n$ обусловливают появление наиболее длинноволновых полос поглощения.

Таким образом, переходы $\sigma-\sigma^*$ связаны с очень коротковолновыми полосами поглощения в вакуумной области УФ-спектра, т. е. ниже 180 *нм* Так, максимум поглощения за счет возбуждения связи C—H метана расположен при 125 *нм*, а связи C—C этана — при 135 *нм*. Поскольку обычное спектральное оборудование позволяет осуществлять спектрофотометрирование начиная с 200—220 *нм*, а наиболее современные серийные приборы — начиная с 180 *нм*, то коротковолновые полосы пока не имеют практического значения.

Таблица 52

Максимумы полос, соответствующих $\sigma-\sigma^*$ и $n-\sigma^*$-переходам, для некоторых простых соединений

Соединение	Длина волны максимума поглощения, *нм*	
	$\sigma-\sigma^*$-переход	$n-\sigma^*$-переход
CH_3Cl	160	173
CH_3I	258	200
CH_3OH	183	150
CH_3NH_2	213	173

Введение в насыщенные молекулы заместителей, обладающих неподеленными электронными парами (эти заместители называются также ауксохромами), приводит к появлению более длинноволновых полос для переходов $n-\sigma^*$. Как видно из данных, приведенных в табл. 52, для некоторых из таких соединений эти полосы в зависимости от природы указанных заместителей уже могут попадать в доступный для стандартных спектрофотометров диапазон длин волн.

Наличие в молекуле кратных связей типа C=C или C≡C делает возможным относительно длинноволновые $\pi-\pi^*$ переходы — в спектроскопии они часто обозначаются как *K*-полосы. При наличии кратных связей типа C=O, C=N, C=S и других появляются еще более длинноволновые *R*-полосы, соответствующие переходам $n-\pi^*$.

Структурные единицы, обусловливающие появление в спектрах *K*- или *R*-полос, называются *хромофорами*. Первоначально в химии красителей хромофорами называли только такие группировки, которые обеспечивали появление полос поглощения в видимой части спектра.

Интенсивность поглощения, измеряемая, например, значением молярного коэффициента ε поглощения в максимуме полосы, зависит от вероятности данного электронного перехода. С этой точки зрения в спектроскопии различают разрешенные и запрещенные переходы. Для разрешенных переходов вероятность перехода велика, что соответст-

вует большой интенсивности поглощения (ε порядка десятков тысяч). Запрещенные переходы характеризуются малой вероятностью перехода и соответственно относительно незначительной интенсивностью поглощения (ε порядка десятков и сотен до тысячи). Всякое нарушение симметрии молекулы увеличивает вероятность запрещенного перехода. Переходы $n-\sigma^*$ и $\pi-\pi^*$ относятся к числу разрешенных, а переходы $n-\pi^*$ — запрещенных. В соответствии с этим интенсивность K-полос намного больше интенсивности R-полос.

Таблица 53

Максимумы поглощения некоторых хромофоров

Хромофор	Максимум поглощения, *нм*	
	K-полоса	R-полоса
$>C=C<$	180	—
$>C=O$	—	280
$>C=S$	—	400
$-N=O$	—	665
$-NO_2$	—	275
$-N=N-$	—	347

В табл. 53 приведены максимумы поглощения для наиболее важных хромофоров в «изолированном» виде, когда они не связаны с π-электронными системами или ауксохромными $(+R)$-группами.

В полиенах с сопряженными двойными связями расстояние между наиболее высоко распространенными π-орбиталями и наиболее низко расположенными π-орбиталями сокращается по мере увеличения количества двойных связей, участвующих в сопряжении. Соответственно сдвигается в более длинноволновую часть спектра K-полоса — *батохромный сдвиг*. Для очень длинных цепей сопряжения поглощение наблюдается уже в видимой части спектра и соответствующие соединения окрашены.

Существенные батохромные сдвиги, т. е. углубление цветности, вызываются также полярным резонансом $+R$-заместителей (ауксохромы) с сопряженными π-электронными системами, или с $-R$-заместителями через π-электронную систему. При этом влияние индукционного эффекта и полярного сопряжения на частоту максимума поглощения может быть количественно описано посредством корреляций с привлечением соответствующих констант заместителей (см. главу IV и раздел 6 главы XI). Одновременно увеличивается также интенсивность R-полос поглощения, поскольку введение заместителей уменьшает симметрию молекул.

С точки зрения классической теории цветности важное значение имеют такие сочетания хромофоров с π-электронными системами и

ауксохромами, которые обусловливают появление интенсивных полос поглощения в видимой области спектра. Если молекулы такого цветного соединения способны прочно связываться с поверхностью волокна, то мы имеем дело с *красителем*. Такая связь чаще всего обеспечивается ауксохромными группами, обладающими кислотными или основными свойствами. Для наиболее важных классов органических красителей характерно наличие следующих сложных хромофоров:

(Ar)—N=N—(Ar)

азогруппа в ароматических азосоединениях

п-хиноидные группировки

о-хиноидные группировки

При этом достаточно, чтобы хиноидная структура присутствовала в одной из предельных формул, изображающих полярный резонанс. В хиноидной форме может быть также один или несколько из конденсированных ароматических циклов.

Производные ароматических азосоединений, содержащие ауксохромы, составляют класс *азокрасителей*. Хиноидные структуры характерны для нескольких классов красителей.

Приведем несколько примеров соединений, поглощающих в видимой части спектра:

H_3C CH_3 ... —$(CH{=}CH{-}\overset{CH_3}{C}{=}CH)_2{-}CH{=}CH{-}(CH{=}\overset{CH_3}{C}{-}CH{=}CH)_2$— ... CH_3, H_3C

β-каротин (темно-фиолетовый или темно-красный)

NO_2, NH_2 ⟷ ^-O, O^-, $\overset{+}{N}$, $^+NH_2$

п-нитроанилин ($\lambda_{макс}$=381 *нм*, желтый)

NO_2, NH_2 ⟷ ^-O, O^-, $\overset{+}{N}$, $\overset{+}{N}H$

о-нитроанилин ($\lambda_{макс}$=412 *нм*, желтый)

(здесь $\lambda_{макс}$=длина волны максимума поглощения).

Для *м*-нитроанилина, в котором полярный резонанс между нитро- и аминогруппами невозможен, $\lambda_{макс}$=358 *нм*.

п-фуксин (розовато-красный)

Соединения кислотного или основного характера, для которых хромофоры сопряженных кислоты и основания (см. раздел I главы XII) сильно различаются, характеризуются разным поглощением в видимой части спектра, а следовательно, и разной окраской в зависимости от pH среды.

Такие соединения применяются в качестве кислотно-основных индикаторов. Приведем формулы кислотной и основной форм двух широко используемых индикаторов.

а) метиловый оранжевый (гелиантин)

желтый (основание) — розовый (кислота)

б) фенолфталеин

бесцветный (кислота) — фиолетовый (основание)

Спектральные полосы, связываемые с хиноидностью одной из предельных структур, обусловлены переходами $n—\pi^*$ или $\pi—n$. При этом все хиноидные хромофоры можно подразделить на три группы в зависимости от того, сколько электронов размещено на несвязывающей n-орбитали — два, один или ни одного. Назовем соответствующие хиноидные хромофоры условно донорными, радикальными и акцепторными.

К числу *донорных хиноидных хромофоров* относятся следующие структурные типы:

Все они характеризуются наличием неподеленной электронной пары у одного из атомов, охваченных π-электронной системой, изображаемой в виде совокупности сопряженных двойных связей. За счет перескока одного из электронов неподеленной пары на π-орбиталь и осуществляется n—π^*-переход.

К этому же типу хромофоров относятся также карбанионы, в которых карбанионный центр находится в полярном сопряжении с π-электронной системой или с —R-заместителем, как это имеет место в случае, например, трифенилметилкарбаниона или в анионах, образующихся в результате диссоциации нитросоединений в качестве карбокислот (см. раздел 5 главы XII):

трифенилметильный карбанион

анион нитросоединения

К акцепторным хиноидным хромофорам относятся такие соединения, одна из резонансных структур которых является карбониевым ионом (карбкатионом), в котором карбониевоионный —R-центр находится в полярном сопряжении с π-электронной системой или с $+R$-заместителями в сопряженных положениях этой системы:

Поскольку в этих системах n-орбиталь вакантна, то длинноволновая полоса поглощения может быть обусловлена π—n-переходом.

В качестве конкретных примеров приведем трифенилметильный карбониевый ион и катион n-фуксина:

трифенилметильный карбониевый ион

трис-(n-аминофенил)-метильный карбоний-ион (катион n-фуксина)

В качестве прототипа радикального хромофора можно привести свободный радикал трифенилметила:

свободный трифенилметильный радикал

Поскольку в данном случае n-орбиталь занята только одним электроном, то возможны переходы как n—π^*, так и π—n.

Все приведенные типы хромофоров характеризуются наличием интенсивных полос поглощения в видимой области. Во всех случаях увеличение протяженности сопряженной π-электронной системы приводит к батохромному сдвигу (в более длинноволновую область) и росту

интенсивности полосы поглощения. Для акцепторного типа особенно сильным влиянием в указанном направлении обладают —R-заместители (ауксохромы), сопряженные через π-электронную систему с карбоний-ионным —R-центром.

2. КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ

Возбуждение колебаний молекул приводит к поглощению электромагнитной радиации в инфракрасной (ИК) области спектра, при частотах от нескольких сотен до 4000 $см^{-1}$, что соответствует длинам волн от 25 000 до 2500 *нм*. Этот промежуток известен как область проявления колебательных ИК-спектров.

Колебательные частоты проявляются также в спектрах комбинационного рассеяния (КР-, или Раман-спектры). Если облучить вещество интенсивным монохроматическим светом в диапазоне видимых лучей (например, спектральной линией ртути при 435,8 *нм*) в рассеянном свете наряду с указанной длиной волны обнаруживается слабое вторичное излучение при других дискретных длинах волн, несколько отличающихся от длины волны первичного монохроматического луча. Разности частот между первичным и вторичным излучениями называются частотами КР.

Явление КР объясняется некоторой конечной вероятностью перераспределения энергии между квантом рассеиваемого света и колебательными степенями свободы молекулы рассеивающего вещества за время элементарного акта рассеяния. Часть энергии рассеиваемого кванта может идти на возбуждение тех или иных колебательных степеней свободы, вследствие чего в рассеянном свете появляется излучение, смещенное в более длинноволновую область по сравнению с первичным лучом. Из закона сохранения энергии следует, что эти смещения должны соответствовать той доле энергии первичного кванта, которая была затрачена на возбуждение колебаний молекулы. Поэтому разности частот первичного и вторичного излучений должны соответствовать частотам колебательных спектров поглощения.

Линии КР, смещенные к более низким частотам по отношению к первичному лучу, называются *стоксовыми линиями*. В спектрах могут встречаться также *антистоксовы линии*, частоты которых смещены в противоположную сторону. Они существенно слабее стоксовых линий, так как возникают в результате увеличения энергии первичного кванта за счет передачи энергии от возбужденных колебательных уровней.

Изменения колебательной энергии всегда сопровождаются изменениями вращательной энергии молекул. Вследствие этого в колебательных ИК-спектрах наблюдаются более или менее размытые полосы, а в спектрах КР — расщепление отдельных линий на ряд близкостоящих линий, соответствующих различным колебательно-вращательным переходам.

Наибольшей интенсивностью для каждой колебательной степени свободы как в ИК-, так и в КР-спектре обладают частоты, соответствующие изменению колебательного квантового числа от нуля до единицы. В приближении гармонического осциллятора колебательная

энергия для одной степени свободы равна

$$E_v = h\nu(1/2 + v),$$

где v — колебательное квантовое число, ν — собственная частота осциллятора.

Если $v=0$, $E_0=0{,}5\,h\nu$, что составляет энергию так называемых нулевых колебаний, не исчезающих при 0°К.

Различным возможным колебательным переходам соответствуют целочисленные изменения величины v. Поскольку при комнатной температуре колебательные степени свободы практически не возбуждены, то наиболее вероятны переходы $(v=0)\rightarrow(v=1)$, что сопровождается поглощением кванта с частотой ν, равной частоте колебаний рассматриваемого молекулярного осциллятора. Эти частоты называются *основными тонами* и далее идет речь только о них.

Не все колебательные степени свободы способны к поглощению инфракрасных квантов или к обмену энергией с квантами рассеиваемого света. В ИК-спектрах активны те молекулярные колебания, которые сопровождаются изменением дипольного момента молекулы. Для таких колебаний характерна асимметрия либо колеблющейся молекулы, либо самого колебания*. В спектрах КР активны колебания, сопровождающиеся изменением поляризуемости (объема) молекулы. Различные молекулярные колебания могут быть активны как в ИК-, так и в КР-спектрах, либо только в ИК-спектре, не проявляясь в спектре КР, либо наоборот.

В принципе, многоатомные молекулы колеблются как одно целое и для каждой молекулы имеется свой набор частот, так называемых *нормальных колебаний*, число которых равно $3N-6$ для нелинейных и $3N-5$ для линейных молекул, где N — число атомов в молекуле. Однако с практической точки зрения важно, что большинство из этих колебаний обладает свойством характеристичности. *Характеристические колебания* могут быть связаны с колебаниями определенных связей или групп, относительно мало зависящими от строения остальной части молекулы. Отдельным связям или группам соответствуют определенные, достаточно узкие характеристические интервалы частот, причем для разных групп эти интервалы, как правило, не перекрываются. Наличие характеристических частот позволяет по ИК- и КР-спектрам судить о наличии в составе молекул исследуемого вещества тех или иных связей или структурных единиц. Характеристические частоты колебаний для некоторых наиболее важных групп и отнесение их к тому или иному типу приведены в табл. 54.

---

* Асимметричные колебания возможны для систем, состоящих из трех или более атомов. Для симметричной линейной трехатомной молекулы колебания по схеме ←•—○—•→ относится к числу симметричных, а колебание •→←○—•→ — к числу асимметричных.

Таблица 54

Характеристические частоты, их отнесение и активность в ИК- и КР-спектрах

Связь или группа	Частота, $см^{-1}$	Природа колебаний	Активность	Примечание
—O—H	3636—3610	ν	ИК	Свободный O—H, резкая полоса
—O—H	3600—2500	ν	ИК	—O—H в различных водородных связях, широкие полосы
—O—H	1400—1340	δ	ИК	
$—NH_2$	3500—3400	ν_{as}	ИК	Верхний предел соответствует свободной NH_2, участие в водородных связях приводит к понижению частоты
$—NH_2$	3400—3300	ν_s	ИК	
$—NH_2$	1640—1560	δ_s (ножн.)	ИК	
$—CH_3$	3060—2920	ν_{as}	ИК	
$—CH_3$	2972—2870	ν_s	ИК	
$—CH_3$	1470—1420	δ_{as}	ИК, КР	
$—CH_3$	1438—1355	δ_s	ИК	
$—CH_2$	3065—2920	ν_{as}	ИК	
$—CH_2$	2972—2850	ν_s	ИК	
$—CH_2$	1467—1452	δ_s (ножн.)	ИК, КР	
—C—H	3040—2890	ν	ИК	
—C—H	1360—1330	δ	ИК, КР	
—O—D	2650—2400	ν	ИК	
—C≡C—	2260—2100	ν	ИК	
	2227—2118	ν	КР	
>C=C<	1675—1638	ν	ИК, КР	
>C—C<	1250—925	ν	ИК	
>C=O	1820—1540	ν	ИК, КР	
—C≡N	2300—2210	ν	ИК	
≡C—F	1400—1000	ν	ИК	
≡C—Cl	800—600	ν	ИК	
≡C—Br	600—500	ν	ИК	
≡C—I	500	ν	ИК	
≡C—O—C≡	1280—1150	ν_{as}	ИК	
≡C—N<	1350—1100	ν	ИК	

При интерпретации характеристических частот колебания данной связи или группы различают, с одной стороны, валентные и деформационные, а с другой стороны, симметричные и асимметричные колебания. Валентные колебания, для которых принят символ ν, сводятся к периодическому движению атомных ядер вдоль воображаемых линий химических связей, являющихся кратчайшими расстояниями между ядрами связанных атомов. Деформационные колебания, обозначаемые символом δ,— это периодическое движение ядер под некоторым углом к линиям связи или, что то же самое, периодическое изменение валентных углов.

В качестве примера приводим схему различных колебаний для группы CH_2:

асимметричное ν_{as} | симметричное ν_s | ножничное δ_s | веерное δ_s (+) (+) | крутильное δ_s (+) (−) | маятниковое δ_{as}

валентные колебания | деформационные колебания

Здесь знаком (+) обозначено движение атома к наблюдателю, знаком (—) — от наблюдателя.

Характеристическая частота колебаний для данной связи или группы определяется значением соответствующей силовой константы — упругой постоянной: чем она больше, тем больше частота колебаний.

Важное значение имеет также приведенная масса для данной колеблющейся группы, которая определяется, в основном, массой наиболее легкого атома. Чем больше приведенная масса, тем меньше частота колебаний. Поэтому валентные колебания связей разных элементов с водородом характеризуются наибольшими частотами. Замена водорода на дейтерий или на тритий приводит к существенному понижению соответствующей характеристической частоты.

Характеристические интервалы частот для связей и групп определяют зависимость колебательных частот от строения молекулы лишь в первом приближении. По сути дела, это эквивалент применения к частотам колебания аддитивной схемы. Внутримолекулярные и межмолекулярные взаимодействия обусловливают закономерное изменение частоты колебания внутри диапазона характеристичности *, а иногда и за его пределами.

Большое влияние на частоты валентных колебаний группы O—H оказывает межмолекулярная или внутримолекулярная водородная связь, обусловливая сдвиг в сторону меньших частот. Поэтому ИК-спектроскопия является одним из наиболее распространенных эксперимен-

* Рассматривая не данную связь или группу вообще, а с учетом конкретного ближайшего окружения (типа соединений), получают более узкие диапазоны для характеристических частот. В ИК-спектроскопии точность аддитивной схемы также повышается по мере увеличения «ассортимента» аддитивных единиц. Ясно, однако, что и в этом случае путь детализации аддитивной схемы не может заменить явного учета влияния внутримолекулярных взаимодействий.

тальных методов изучения водородной связи. Величины соответствующих сдвигов частоты группы O—H при этом часто рассматриваются в качестве меры интенсивности водородной связи.

Индукционный эффект заместителя и резонансные взаимодействия также влияют на колебательные частоты групп. Наиболее чувствительны к воздействию электронных эффектов такие полярные группы, как C=O, C≡N и т. д. Это влияние описывается количественно корреляциями с индукционными и резонансными константами заместителей (см. главу IV и раздел 6 главы XI).

Интенсивность колебательных полос поглощения в ИК-спектрах тем больше, чем полярнее колеблющаяся группа, поскольку вероятность перехода определяется (пропорциональна) производной дипольного момента по координате колебания *. Индукционное влияние заместителей, способствующее увеличению полярности колеблющейся группы, приводит к увеличению интенсивности и наоборот. Участие колеблющейся группы в полярном резонансе также может либо увеличивать, либо уменьшать полярность и интенсивность поглощения **.

3. СПЕКТРЫ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

Спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР) представляет собой наиболее широко внедрившийся в практику органической химии вид радиочастотной спектроскопии. Она основана на существовании у ядер ряда изотопов собственного спина, сопряженного с наличием ядерного магнитного момента ***. При наложении внешнего постоянного магнитного поля возможно несколько квантовых состояний (для спинового числа 1/2 их два) ориентации ядерного спина относительно направления внешнего магнитного поля. Энергетические уровни этих квантовых состояний несколько различаются и поглощение кванта электромагнитной энергии соответствующей частоты обусловливает переход с более низкого энергетического уровня на более высокий. Указанная частота γ_0, называемая резонансной, характерна для ядра каждого данного изотопа и дается соотношением:

$$\nu_0 = \frac{\gamma}{2\pi} H_0,$$

где γ — так называемое гиромагнитное отношение, характерное для данного ядра; H_0 — напряженность внешнего магнитного поля.

В эксперименте обычно меняют напряженность H магнитного поля при постоянстве частоты ν_0 электромагнитного излучения, действую-

* Если дипольный момент в ходе колебания остается постоянным, то производная равна нулю, что приводит к нулевому значению вероятности перехода. Поэтому такие колебания и не активны в ИК-спектрах.

** Полярный резонанс атома галогена в качестве $+R$-заместителя с π-электронной системой приводит к сдвигу электронов в противоположную сторону по сравнению с направлением диполя связи C—X, тем самым уменьшая полярность. В случае такого заместителя, как $-NH_2$, наблюдается обратное явление (см. раздел 1 главы IX).

*** Ядерный спин равен нулю, если как протонов, так и нейтронов в ядре четное число. Поэтому ядра ^{12}C, ^{16}O, ^{32}S и т. д. не активны в спектрах ЯМР.

щего на исследуемое вещество. При напряженности H_0 наступает резонансное поглощение электромагнитной энергии.

Резонансные частоты разных ядер расположены далеко друг от друга и одновременное их присутствие в едином спектре ЯМР для данного вещества не представляет практического интереса. К тому же это технически трудно осуществимо. С точки зрения органической химии наибольший интерес представляют так называемые *химические сдвиги* (ХС) спектров ЯМР. Они обусловлены тем, что в реальных молекулах присутствуют не «голые» ядра, а ядра, окруженные электронными оболочками, экранирующими внешнее поле H_0, вследствие чего эффективное поле H', действующее на каждое данное ядро, несколько отличается от H_0. Разность $H'-H_0$ пропорциональна величине H_0 и отношение $\frac{H'-H_0}{H_0}$, служащее мерой ХС ЯМР, не зависит от величины H_0. Химические сдвиги ЯМР, обозначаемые через δ, принято выражать в миллионных долях (м. д.). При этом в качестве стандарта отсчета используется не H_0 для голого ядра (экспериментально недоступно), а H'_0, установленная для данного ядра в стандартном соединении, выражая δ формулой

$$\delta=\frac{H'-H_0}{H_0}\cdot 10^6, \text{ м.}$$

Наряду с δ используется также величина $\tau=10-\delta$. В таком случае δ рассчитывается относительно сигнала протонов в $Si(CH_3)_4$.

Экранирование ядер, проявляющееся в ХС ЯМР, обусловлено несколькими факторами. Внешнее поле H_0 вызывает круговой ток в электронной оболочке вокруг детектируемого ядра. Круговой ток индуцирует вторичное магнитное поле, направленное против поля H_0, тем самым уменьшая эффективную величину поля, действующего на ядро. Этим вызывается диамагнитное экранирование ядра, которое должно быть компенсировано увеличением напряженности внешнего поля — наблюдается положительный сдвиг резонансного значения напряженности поля по сравнению с тем, что было бы в случае голого ядра. Важно, что это диамагнитное экранирование ядра пропорционально электронной плотности у данного ядра.

Другим фактором, влияющим на степень магнитного экранирования ядра, является диамагнитная анизотропия, вызываемая круговыми токами в электронной оболочке около других ядер данной молекулы. Влияние диамагнитной анизотропии на экранирование детектируемого ядра может обусловливать появление в ней как диамагнитного (против внешнего поля), так и парамагнитного (вдоль внешнего поля) дополнительного компонента.

Классическим объектом детектирования методом ЯМР является протон. Однако в последнее время все более широкое применение находит ЯМР ^{13}C и ^{19}F и ^{31}P. Перспективны также такие ядра, как ^{14}N, ^{15}N, ^{17}O и ^{32}Si. Химический сдвиг ЯМР для тяжелых ядер существенно больше, чем для протона, что позволяет исследовать более тонкие структурные влияния. При этом следует помнить, что разрешение сдвига частот, обусловленных ХС ЯМР, может быть увеличено, если применить более сильное внешнее поле H_0.

ХС ЯМР как для протона, так и для других ядер закономерно зависит от строения. Существуют таблицы аддитивных вкладов в величины δ или τ заместителей, изолированных от детектируемого ядра одним или несколькими атомами углерода. Это позволяет использовать ХС ЯМР в качестве орудия структурного анализа. По спектрам ЯМР для ^{13}C можно фактически по одному «прощупать» все атомы углерода довольно сложных органических соединений*.

Поскольку диамагнитное экранирование пропорционально электронной плотности около данного ядра, то ХС ЯМР, не осложненные компонентами диамагнитной анизотропии и парамагнитного экранирования, либо исправленные путем введения поправок, учитывающих вклады этих компонентов, зависят только от индукционного и резонансного влияния заместителей в остальной части молекулы. Это отражается количественными корреляциями ХС от значений соответствующих индукционных и резонансных постоянных для заместителей. Увеличение электроотрицательности заместителей вызывает уменьшение экранирования ядра и наоборот.

Особенно известны в этом отношении ХС ЯМР ^{19}F для *м*- и *п*-замещенных фторбензенов (относительно незамещенного фторбензена). Величины $\delta_{H}^{м\,X}$ для *м*-замещенных фторбензенов целиком обусловлены индукционным влиянием *м*-заместителей и предложены в качестве универсальной количественной меры индукционного эффекта последних, будучи эквивалентными величинам σ^* из табл. 2. Значения $\delta_{H}^{п\,X}$ для *п*-замещенных фторбензенов определяются практически только полярным резонансом заместителей с бензеновым ядром, обусловливающим появление заряда на углероде в *п*-положении относительно заместителя. Эти величины можно использовать в качестве количественной меры способности соответствующих заместителей изменять в результате резонансного взаимодействия эффективную электроотрицательность (индукционный эффект) сопряженных с ними π-электронных систем.

ХС ЯМР относятся к тонкой структуре спектров ЯМР высокого разрешения. Кроме этого существует еще сверхтонкая структура линий, обусловленная спин-спиновыми взаимодействиями достаточно близко расположенных ядер, передающимися от ядра к ядру опосредованно, через спин-спиновые взаимодействия между ядрами и электронами. Это может быть хорошо продемонстрировано на спектре ЯМР водного раствора этанола с небольшой добавкой HCl**, приведенном на рис. 27. Этот спектр представлен триплетом для протонов группы CH_3, тетраплетом для CH_2-группы и общим для O—H и H_2O синглетом. Расстояния между этими сигналами (триплетом, тетраплетом и синглетом) соответствуют разностям химических сдвигов протона в указан-

---

* Малое содержание (1,1%) ^{13}C в природном углероде, предъявляющее повышенные требования к чувствительности аппаратуры, с другой стороны, чрезвычайно удобно, поскольку делает пренебрежимо маловероятным соседство двух атомов ^{13}C, усложняющее спектр вследствие спин-спинового взаимодействия.

** Добавка HCl приводит к быстрому обмену протона в группе O—H, чем обусловливается выключение этого протона из общей картины спин-спинового взаимодействия и соответствующее упрощение сверхтонкой структуры.

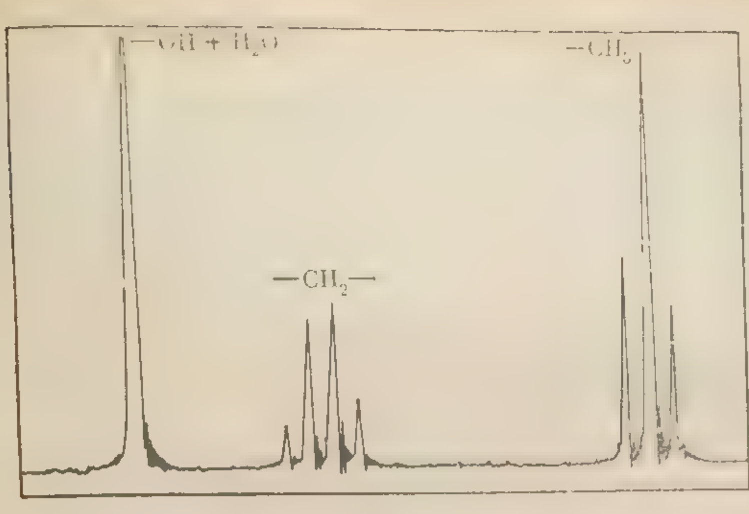


Рис. 27. Спектр протонного магнитного резонанса водного этанола CH_3CH_2OH с добавкой HCl. Видны триплет метильной и тетраплет метиленовой групп

ных группах. Расщепление полос протонов в группах CH_3 и CH_2 обусловлено следующей картиной спин-спинового взаимодействия:

Спин протона в CH_3	Ориентация спинов в CH_2	Спин протона в CH_2	Ориентация спинов в CH_3
↑	1. ↑↑	↑	1. ↑↑↑
	2. ↑↓ }		2. ↑↑↓ }
	3. ↓↑ }		3. ↑↓↑ }
	4. ↓↓		4. ↓↑↑ }
			5. ↑↓↓ }
			6. ↓↑↓ }
			7. ↓↓↑ }
			8. ↓↓↓

Спин протона в CH_3 может взаимодействовать с четырьмя разными комбинациями спинов протонов в CH_2, причем две из них (вторая и третья) эквивалентны и соответствуют одной, дважды вырожденной комбинации. Итого появляется три разных энергетических состояния, отвечающих расщеплению полосы для протонов группы CH_3 на три линии, одна из которых примерно в два раза интенсивнее других, соответствуя дважды вырожденному состоянию.

Полоса протонов группы CH_2 расщепляется на 4 линии с соотношением интенсивностей 1 : 3 : 3 : 1, поскольку две спиновые комбинации CH_3-протонов трижды вырождены.

Такой подход к анализу сверхтонкой структуры, обусловленной спин-спиновыми взаимодействиями, правомочен, если расщепления между линиями данной полосы существенно меньше расстояния между полосами (разности химических сдвигов), соответствующими неравноценным взаимодействующим протонам.

Часть IV

РЕАКЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Глава XI

КЛАССИФИКАЦИЯ РЕАКЦИЙ

1. ПОНЯТИЕ О МЕХАНИЗМЕ РЕАКЦИИ. ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ И БРУТТО-РЕАКЦИИ

Сведения о какой-либо химической реакции могут ограничиваться только отражением ее конечного результата. Однако наряду с этим часто важно знать м е х а н и з м р е а к ц и и, т. е. способ превращения исходных соединений в конечные продукты.

Конечный результат реакции может быть описан обычными химическими уравнениями, отражающими закон сохранения числа атомов в химических реакциях. В дальнейшем будем называть эти уравнения *брутто-схемами реакций*.

В случае быстрых равновесных процессов в брутто-схеме содержится достаточно существенная информация о данной реакции. Если к тому же известно значение константы равновесия, то этого достаточно для полного прогнозирования результата, поскольку положение равновесия не зависит от способа его достижения.

Огромное количество реакций с участием органических соединений не относится к быстрым равновесным процессам, так как протекают в течение более или менее длительного отрезка времени (за несколько секунд, минут, часов, дней и даже медленнее). При этом во многих случаях равновесное состояние не достигается и конечный результат определяется кинетическими факторами.

Как известно, скорость какого-либо процесса зависит в существенной мере от пути между исходным и конечным состояниями. Другими словами, она определяется механизмом процесса. Механизм химических реакций характеризуется природой и путями образования промежуточных или параллельно возникающих продуктов, состоящих из стабильных молекул (ионов, свободных радикалов). Понятие «стабильный» означает в данном случае, что рассматриваемые частицы обладают бо́льшими временами «жизни», чем частицы в активированном состоянии, время жизни которых порядка 10^{-13} *сек*.

Следя за образованием и распадом таких стабильных промежуточных или параллельно образующихся частиц, можно разбить сложный брутто-процесс на большее или меньшее число э л е м е н т а р н ы х

стадий, или элементарных реакций так, что возникновение каждого стабильного промежуточного или параллельного продукта определяет одну элементарную стадию.

Промежуточные продукты реакций целесообразно разделить в свою очередь на стабильные и нестабильные, подразумевая теперь под первыми соединения, которые могут быть препаративно изолированы из реакционной смеси, а под вторыми — частицы, выделение которых из реакционной смеси неосуществимо.

Хотя такая классификация, как впрочем и любая другая, несколько условна, она все же имеет существенное практическое и принципиальное значение. Реакции, ведущие от одного стабильного промежуточного продукта к другому, могут изучаться по-отдельности, независимо от того или иного более сложного брутто-процесса. В случае же нестабильных промежуточных продуктов такая возможность отсутствует и приходится мириться с использованием косвенных методов.

Исходя из приведенной классификации промежуточных продуктов, все брутто-реакции можно разбить на макроскопические стадии, на каждой из которых происходит превращение одного стабильного промежуточного продукта в другой. Каждая такая стадия может быть, в свою очередь, разбита на элементарные стадии, любая из которых соответствует либо возникновению, либо исчезновению какого-либо нестабильного промежуточного продукта.

Элементарные реакции также характеризуются определенным механизмом. И здесь проблема механизма реакции сводится к уточнению строения промежуточного состояния, в качестве которого теперь выступает активированный комплекс. Важно также знать способы перехода последнего в конечные и исходные частицы. Поскольку в активированном комплексе существуют одновременно как разрывающиеся, так и возникающие в результате данной элементарной реакции ковалентные связи, то вся проблема сводится к способам разрыва и возникновения связей.

Для любой ковалентной связи, рассматриваемой изолированно от других, существует только два варианта возникновения или разрыва. Новая связь может возникнуть за счет компенсации спинов двух электронов, принадлежавших до начала реакции двум разным атомам, между которыми возникает связь. При такой схеме электронная пара, ответственная за образование связи, также возникает в ходе реакции.

Второй вариант возникновения новой связи представляет собой комбинацию неподеленной электронной пары одного из атомов с вакантной орбиталью другого. В этом случае электронная пара, ответственная за образование связи, существовала и до реакции в виде неподеленной пары у одного из атомов.

Аналогично различают два варианта разрыва ковалентной связи. С одной стороны, электронная пара, образующая связь, может при этом распадаться так, что каждый из возникающих фрагментов исходной молекулы приобретает один неспаренный электрон. С другой стороны, к одному из возникающих фрагментов может перейти неподеленная электронная пара, а к другому — вакантная орбиталь.

Первый из рассмотренных механизмов возникновения и разрыва ковалентной связи путем образования и распада электронных пар называется *гомолитическим* или *радикальным*, второй, связанный с образованием ковалентной связи за счет неподеленной электронной пары или обратным процессом, называется *гетеролитическим* или *ионным*. В соответствии с механизмом возникновения или распада связей все реакции могут быть подразделены на два больших класса — гомолитические, или радикальные, и гетеролитические, или ионные. Конечно, строго говоря, такое деление применимо только к элементарным реакциям. Однако существует достаточно много важных брутто-реакций, в случае которых все элементарные стадии принадлежат либо к гомолитическому, либо к гетеролитическому типу, и эти термины сохраняют свой смысл и для процесса в целом. Кроме того, далеко не всегда имеется возможность отличить элементарную микростадию от более сложного ступенчатого процесса, ведущего к тому же конечному результату.

В качестве исходной предпосылки приведенных рассуждений принималось, что в результате одной элементарной реакции возникает и разрывается не больше чем одна ковалентная связь. В действительности же возможны и такие элементарные реакции, в которых число возникающих и разрывающихся связей больше. Это реакции, идущие согласно так называемому синхронному механизму. Хотя такие реакции могут также идти гомо- или гетеролитическим путем, конкретное отнесение их механизма к одному из этих типов сопряжено с дополнительными затруднениями.

2. КЛАССИФИКАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Простейшим типом элементарных химических процессов, ведущих к изменению валентного состояния некоторых атомов в молекулах* веществ, участвующих в реакции, является элементарный окислительно-восстановительный акт, заключающийся в переносе электрона от одной реагирующей частицы к другой. В случае органической молекулы этот перенос может идти в двух направлениях, т. е. может быть окислительным или восстановительным. Следовательно, соответствующая элементарная реакция может идти в двух направлениях.

1. Окислительно-восстановительный перенос электрона:

$$O + \dot{M} \rightleftarrows \dot{O}^{\Delta-} + M^{\Delta+}$$

Здесь M — органическая молекула в роли восстановителя; O — молекула окислителя (окисленная форма); $\dot{O}^{\Delta-}$ — молекула восстановителя (восстановленная форма); $M^{\Delta+}$ — органическая молекула в роли окислителя. $\Delta+$ и $\Delta-$ — изменения зарядности на единицу элементарного заряда.

Реакции типа 1 можно комбинировать друг с другом так, что в роли как окислителя, так и восстановителя выступают органические

* Под молекулами здесь понимаются любые устойчивые частицы, в том числе ионы и свободные радикалы.

молекулы:

$$M + \dot{M}' \rightleftarrows \dot{M},\ M'^{\Delta -}$$

Исходя из представлений, изложенных в предыдущем разделе, можно выделить следующие типы элементарных реакций.

2. Гомолитические или радикальные процессы:

а) гомолитическая диссоциация (с образованием свободных радикалов):

$$R - R' \longrightarrow R\cdot + R'\cdot$$

б) соединение свободных радикалов друг с другом:

$$R\cdot + R'\cdot \longrightarrow R - R'$$

в) гомолитическое замещение:

$$R\cdot + R' - R'' \longrightarrow R - R' + R''\cdot$$

г) гомолитическое присоединение:

$$R\cdot + R' = R'' \longrightarrow R - R' - R''\cdot$$

или

$$R\cdot + R' \equiv R'' \longrightarrow R - R' = R''\cdot$$

3. Гетеролитические или ионные процессы:

а) гетеролитическая диссоциация:

$$\dot{R} - R' \longrightarrow R^{\Delta +} + \dot{R}'^{\Delta -}$$

б) соединение акцептора с донором:

$$R^{\Delta +} + R\!:'^{\Delta -} \longrightarrow R - R'$$

в) нуклеофильное замещение:

$$R\!:^{\Delta -} + R' - R'' \longrightarrow R - R' + R\!:''^{\Delta -}$$

г) электрофильное замещение:

$$R^{\Delta +} + R' - R'' \longrightarrow R - R' + R''^{\Delta +}$$

д) нуклеофильное присоединение:

$$R\!:^{\Delta -} + R' = R'' \longrightarrow R - R' - R\!:''^{\Delta -}$$

или

$$R\!:^{\Delta -} + R' \equiv R'' \longrightarrow R - R' = R\!:''^{\Delta -}$$

е) электрофильное присоединение:

$$R^{\Delta +} + R' = R'' \longrightarrow R - R' - R''^{\Delta +}$$

или

$$R^{\Delta +} + R' \equiv R'' \longrightarrow R - R' = R''^{\Delta +}$$

4. Реакции с синхронным механизмом:

$$\begin{matrix} R=R' \\ | \\ R=R' \end{matrix} + \begin{matrix} R'' \\ | \\ R''' \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} R\diagup R' \diagdown R'' \\ | \qquad\quad | \\ R\diagdown R' \diagup R''' \end{matrix}$$ и т. д.

Знаки Δ – и Δ— означают соответствующие изменения зарядности. R, R′, R″, R‴ — различные структурные фрагменты.

Приведенная схема излишне детализирована, поскольку реакции (2а) и (2б), а также (3а) и (3б) всего лишь разные направления обратимых процессов. Однако с практической точки зрения такая детализованная схема оказывается полезной при классификации и анализе механизмов конкретных реакций.

3. КЛАССИФИКАЦИЯ РЕАГЕНТОВ

Молекулы (свободные радикалы, ионы), принимающие участие в реакции, именуются *реагентами*. Наиболее существенны для дальнейшего изложения следующие типы реагентов.

1. *Свободные радикалы* R•. Характеризуются наличием неспаренного электрона. Основой их реакционной способности является тенденция к спариванию (компенсации спина) этого электрона, в результате чего возникает новая электронная пара и, как правило, ковалентная связь.

2. *Нуклеофилы*, или *основания* $Y{:}^{\Delta-}$. Характеризуются наличием неподеленной электронной пары. Их реакционная способность основана на тенденции этой неподеленной (или хотя бы частично свободной) электронной пары к образованию ковалентной связи с привлечением вакантной (или частично вакантной) орбитали какого-либо другого реагента.

3. *Электрофилы*, или *обобщенные кислоты* $E^{\Delta+}$. Характеризуются наличием вакантной или частично вакантной орбитали, способной к образованию ковалентной связи путем комбинирования с неподеленной электронной парой другого реагента.

Приведенные основные типы реагентов требуют дальнейшей детализации, поскольку иначе было бы трудно ориентироваться во всем разнообразии отношений между реагирующими соединениями. Так, более правильно было бы говорить о свободнорадикальной, нуклеофильной и электрофильной реакционной способности, а не о соответствующих реагентах, поскольку молекула одного и того же соединения может выступать в роли как нуклеофила, так и электрофила и т. д. С другой стороны, символ $E^{\Delta+}$ явно недостаточен для обобщенного представления электрофилов. В дальнейшем этот символ будет сохранен только для таких случаев, когда один из атомов соединения, выступающий в роли центра электрофильности, действительно обладает вакантной орбиталью по меньшей мере в одной из классических предельных структур.

В дополнение к понятиям о свободных радикалах, нуклеофилах и электрофилах целесообразно ввести понятия о сопряженных с ними уходящих группах:

а) свободнорадикальная уходящая группа R— сопряжена со свободным радикалом R•, в который она превращается в процессе гомолитической диссоциации соединений типа R′—R;

б) электроотрицательная уходящая группа —Y сопряжена с нуклеофилом (основанием) $Y{:}^{\Delta-}$, в который она превращается в результате гетеролитической диссоциации соединений типа E—Y;

в) электроположительная уходящая группа E сопряжена с электрофилом (обобщенной кислотой) $E^{\Delta+}$, в который она превращается в результате гетеролитической диссоциации соединений типа E—Y.

Итак, к гомолитической диссоциации и радикальному замещению способны соединения, состоящие из двух свободнорадикальных уходящих групп, соединенных друг с другом одиночной ковалентной связью. К гетеролитической диссоциации, нуклеофильному и электрофильному замещению способны соединения типа E—Y, состоящие из электроотрицательной и электроположительной уходящих групп, соединенных друг с другом одиночной ковалентной связью.

Соединения, способные к радикальному, нуклеофильному и электрофильному присоединению, должны обладать в одной из классических предельных структур, соответственно, свободнорадикальным, электрофильным или нуклеофильным реакционным центром, и каждому из них должна соответствовать сопряженная с ним уходящая группа данного типа.

Кроме того, ниже вводятся понятия об остаточных электрофильности и нуклеофильности первых атомов электроположительных и электроотрицательных уходящих групп, независимо от наличия вакантной орбитали или неподеленной электронной пары в одной из классических предельных структур. Существование этих центров остаточной электрофильности или нуклеофильности вытекает из наличия вакантной орбитали или неподеленной электронной пары в одной из предельных структур с разорванной связью:

$$E — Y \leftrightarrow E^{+}:Y^{-}$$

4. ОБЩАЯ СХЕМА ПРОТЕКАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

В случае как любой смеси химических соединений, так и чистых индивидуальных соединений существует потенциальная возможность к химическим реакциям. Под этим подразумевается, что определенные реакции в такой системе обязательно идут, хотя бы с неизмеримо малыми скоростями. Число и характер всевозможных реакций для данной системы определяется химическим строением как соединений исходной смеси, так и первичных, вторичных и т. д. продуктов их взаимодействия. Химическое строение определяет реакционную способность, поскольку от него зависит наличие в молекулах свободнорадикальных, нуклеофильных и электрофильных реакционных центров и сопряженных с ними уходящих групп.

Нетрудно догадаться, что число возможных реакций чрезвычайно велико. Однако далеко не все они существенны с практической точки зрения, если заданы конкретные условия — среда, температура, давление*. Все зависит от скорости потенциально возможных реакций. Исходя из привычного масштаба времени, реакции можно условно разделить на три типа: очень медленные, умеренно быстрые и очень

---

* Катализатор следует включать не в условия, а в характеристику состава системы в качестве одного из участников реакции.

быстрые. Первые не оказывают никакого влияния на состав реагирующей системы за весь период наблюдения за этой системой. Последние успевают закончиться в момент возникновения данной системы (например, за время смешивания составных частей) и определяют реальный состав системы. Умеренно быстрые обусловливают наблюдаемые изменения состава системы за достаточно длинный отрезок времени, например от секунды до нескольких месяцев или даже лет.

С практической точки зрения существенны только очень быстрые и умеренно быстрые реакции. При этом важно иметь такие теоретические представления, которые позволили бы качественно, а при возможности и количественно оценить относительную и абсолютную скорость реакции в зависимости от строения реагентов и условий их протекания.

Другими словами, характер существенных изменений, происходящих в системе, т. е. характер идущей в ней реакции в классическом понимании этого термина определяется конкуренцией между всеми потенциально возможными процессами. Чем быстрее идет данная реакция, тем больше ее практическое значение по сравнению с другими, параллельно идущими процессами.

Для точного прогнозирования результата любой реакции необходимо располагать величинами констант равновесия и скорости всех соответствующих элементарных реакций. Хотя эта проблема находится в настоящее время лишь в начальной стадии своего решения, она не может быть освещена достаточно полно в рамках элементарного курса органической химии, поэтому ниже будут затронуты лишь наиболее важные представления и понятия, разработанные в этой области.

5. ФАКТОРЫ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ И СКОРОСТИ РЕАКЦИЙ

Из химической термодинамики известно, что значение константы равновесия K реакции определяется изменением свободной энергии в ходе реакции (свободной энергией реакции), находясь от последней в экспоненциальной зависимости

$$K = e^{-\frac{\Delta F}{RT}},$$

где $\Delta F = F_2 - F_1$, а F_1 и F_2 — свободные энергии исходного и конечного состояний. Чем меньшей (более отрицательной) величиной является ΔF, тем больше величина константы равновесия и тем больше равновесие сдвинуто в сторону образования конечных продуктов. Чем меньше F_2 и чем больше F_1, тем меньше ΔF.

Свободная энергия реакции выражается через энтальпию ΔH и энтропию ΔS реакции:

$$\Delta F = \Delta H - T\,\Delta S.$$

В классической термодинамике величины ΔH и ΔS рассматриваются в качестве независимых функций состояния. Однако практически такой подход не может быть в настоящее время реализован, поскольку

отсутствует общая теория для независимой оценки величин ΔH и ΔS, исходя из строения реагентов и условий реакции. Особенно это относится к ΔS.

Однако возможен другой, упрощенный подход. Для серии аналогичных реакций, в которых варьируется только один переменный фактор — заместитель в реагенте, или в субстрате, характер центра нуклеофильности или электрофильности, растворитель и т. д.— при условии неизменности характера (механизма) реакции, соответствующие изменения ΔH и ΔS уже не являются независимыми величинами. Между ними в достаточно хорошем приближении существует линейная зависимость, благодаря чему величины ΔF также линейно связаны с соответствующими ΔH. Такая зависимость называется *изоравновесной.* Не совсем точно она часто называется также *компенсационным эффектом.*

Благодаря существованию изоравновесной зависимости можно считать, что относительные значения констант равновесия в какой-либо серии аналогичных реакций определяются только соответствующими значениями ΔH — т. е. по существу, энергетическим фактором — изменением потенциальной энергии в ходе реакции. Благодаря этому вся проблема сводится к оценке энергетической стабильности исходного и конечного состояний. Свободная энергия реакции тем меньше, а константа равновесия тем больше, чем менее стабильно исходное и чем стабильнее конечное состояние*.

Аналогичный подход приложим к оценке относительных величин констант скоростей. Согласно теории активированного состояния, константа скорости k определяется свободной энергией активации:

$$k = \frac{kT}{h} e^{-\frac{\Delta F_{\ddagger}}{RT}},$$

где $\frac{kT}{h}$ — универсальный частотный множитель; $\Delta F_{\ddagger} = F_{\ddagger} - F_1$ (здесь F_1 и $F_{\ddagger}$ — свободная энергия исходного и активированного состояний соответственно).

В сериях аналогичных реакций между энтальпией (энергией) активации $\Delta H_{\ddagger}$ (E) и энтропией активации $\Delta S_{\ddagger}$ также существует линейная связь, именуемая *изокинетической зависимостью.* Это позволяет рассмотренный для равновесий энергетический подход распространить и на свободную энергию активации и определяемые ей константы скорости. Величина $\Delta F_{\ddagger}$ тем меньше и константа скорости тем больше, чем менее стабильно исходное состояние и чем более стабилен активированный комплекс.

Для оценки энергетической стабильности активированного комплекса приложимы все те критерии, которые используются в случае обычных молекул (свободных радикалов, ионов).

Относительная стабильность данной частицы (молекулы или активированного комплекса) зависит как от ее строения, так и от среды

* С формальной точки зрения, линейность между ΔH и ΔF может привести и к противоположному соотношению, при отрицательном значении соответствующего углового коэффициента. Однако в действительности знак ΔF почти всегда определяется энергетической стабильностью исходного и конечного состояний.

(растворителя). Влияние строения определяется всеми уже рассмотренными электронными и стерическими эффектами и может быть вкратце резюмировано в виде следующих простых правил.

1. Частицу стабилизируют:

а) всякая делокализация ионного заряда, вызванная индукционным или резонансным взаимодействием;

б) любая разновидность резонансного взаимодействия.

2. Частицу дестабилизируют:

а) локализация ионного заряда на одном атоме;

б) любые стерические взаимодействия между различными структурными фрагментами (заместителями), за исключением взаимодействий типа 1,3 (см. разд. 3, гл. VII).

Определяющими факторами влияния среды считаются так называемые *неспецифическая* и *специфическая сольватации*.

Неспецифическая сольватация сводится в основном к влиянию диэлектрической проницаемости среды на полярные (обладающие дипольным моментом) и заряженные частицы. Стабилизация тем больше, чем больше дипольный момент или заряд частицы и диэлектрическая постоянная ε среды. Влияние диэлектрической постоянной среды имеет при этом тенденцию к насыщению (согласно уравнению Борна — Кирквуда) при больших значениях диэлектрической постоянной, приближаясь к максимально возможному уже при $\varepsilon = 15-20$. Поэтому различия в значениях диэлектрической постоянной так называемых полярных растворителей имеют второстепенное значение.

Специфическая сольватация связана с образованием дробных акцепторно-донорных связей между молекулами растворенного вещества и растворителя. Наиболее существенны при этом водородные связи. Именно благодаря различиям в их интенсивности сольватирующие способности полярных растворителей существенно отличаются друг от друга. Стабилизация растворенных частиц тем больше, чем интенсивнее указанные водородные связи и чем большее число их приходится на одну такую частицу.

6. КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ УЧЕТ ВЛИЯНИЯ СТРОЕНИЯ РЕАГЕНТОВ И СРЕДЫ НА КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ И РАВНОВЕСИЯ

В современной органической химии широко используются так называемые *корреляционные уравнения*, позволяющие представить зависимость констант скорости или равновесия от строения органических соединений. а также от растворителя, в виде простых количественных соотношений, в основе которых лежит достаточно точное соблюдение определенных закономерностей, вкратце изложенных ниже.

Предварительно необходимо ознакомиться с понятием *реакционной серии*. Этим термином обозначается совокупность реакций или, в более общем понимании, систем, объединенных по признаку участия в однотипном физико-химическом процессе, например в химической реакции. Отдельные представители серии различаются между собой одним

или бо́льшим числом признаков, варьирующих в пределах данной серии. В простейшем случае в качестве переменного рассматривается только один из таких признаков: заместитель в одном из реагентов, температура, давление, атакующий реагент, растворитель и т. д.

Серии с переменным заместителем можно схематически представить как X—Y, где X — варьирующий заместитель, а Y — так называемый *реакционный центр*. Все изменения, связанные с рассматриваемым физико-химическим процессом (реакцией), касаются только реакционного центра Y и их качественный характер не зависит от природы заместителя X. Однако количественная характеристика такого однотипного процесса, например значение константы скорости или равновесия, зависит от X. При неизменности как самого процесса, так и всех условий его протекания (температуры, растворителя, давления) величина количественной характеристики находится в однозначной зависимости от заместителя X.

Аналогично могут быть определены реакционные серии с переменным растворителем, давлением, температурой и т. д.

Любая из серий с варьируемым заместителем может быть в свою очередь разбита на подсерии, в которых заместитель варьируется только в известных пределах. То же относится к сериям с переменным растворителем и т. д.

Рассмотрим теперь главные закономерности, лежащие в основе корреляционных уравнений. Учитывая сказанное в предыдущем разделе, примем, что для любой реакционной серии или надлежащим образом подобранной подсерии выполняется изокинетическая или изоравновесная зависимость. Это позволяет подходить с единой точки зрения как к энергетическим характеристикам молекул (энергии образования, частоты спектральных переходов и т. д.), так и к свободной энергии активации или реакции.

Введем исходный постулат, уже использовавшийся применительно к индукционной составляющей в энтальпии образования. Энергия или свободная энергия взаимодействия какого-либо данного типа между любыми двумя заместителями X_i и X_j, соединенными σ-связью в молекуле типа X_i—X_j, пропорциональна произведению двух безразмерных параметров χ_{vi} и φ_{vj}, характеризующих способность заместителей X_i и X_j к данному типу взаимодействия

$$\Delta E_{vij} = \alpha_v \chi_{vi} \varphi_{vj};$$

здесь v — порядковый номер (индекс) данного типа взаимодействия; i и j — индексы заместителя или реакционного центра.

Если суммарное взаимодействие ΔE_{ij} между X_i и X_j обусловлено несколькими, качественно отличными механизмами (индукционный эффект, полярный резонанс, стерический эффект), то следует взять сумму по всем значениям индекса v:

$$\Delta E_{ij} = \sum_v \Delta E_{vij} = \sum_v \alpha_v \chi_{vi} \varphi_{vj}.$$

Последняя формула отражает постулат о независимости и аддитивности влияний разных типов взаимодействия. Следует сразу отметить,

что указанный постулат соблюдается не во всех случаях. В качестве примера можно сослаться на стерические препятствия сопряжению (см. раздел 1 главы IX).

Принимая ΔE_{ij} как меру отклонения энергии соединения от некоторой аддитивной величины, для полной энергии молекулы X_i—X_j получаем следующее выражение:

$$E_{ij} = E_{X_i} + E_{X_j} + \sum \alpha_v \chi_{vi} \varphi_{vj},$$

где E_{X_i} и E_{X_j} — аддитивные групповые вклады для заместителей X_i и X_j.

С учетом изокинетической или изоравновесной зависимости аналогичное выражение можно написать для свободной энергии молекулы, а также для активированного комплекса:

$$F_{ij} = F_{X_i} + F_{X_j} + \sum \alpha_v \chi_{vi} \varphi_{vj}.$$

Рассмотрим теперь реакцию, которая может быть представлена следующей схемой:

$$X_i—Y_j + A \longrightarrow X_i—Y_l.$$

Здесь A — второй реагент, который может и отсутствовать, X_i—X_l представляет либо активированное, либо конечное состояние (l — индекс реакционного центра в активированном или конечном состоянии).

Свободная энергия активации или реакции ($\Delta E_{i(jl)}$) может быть записана теперь следующим образом:

$$\Delta F_{i\,(jl)} = F_{il} - F_{ij} = \Delta F_{0\,(jl)} + \sum_v \alpha_v (\varphi_{vl} - \varphi_{vj})\, \chi_{vi}, \qquad (1)$$

где $E_{0(jl)} = F_{Y_l} - F_{Y_j}$.

Если как в исходном, так и в активированном или конечном состояниях важен только один и тот же тип взаимодействия между заместителем X_i и реакционным центром, это выражение упрощается, поскольку из суммы в правой части остается только один член:

$$\Delta F_{i\,(jl)} = \Delta F_{0\,(jl)} + \alpha_v (\varphi_{vl} - \varphi_{vj})\, \chi_{vi}. \qquad (2)$$

Природа Y_j и Y_l в совокупности с условиями (среда, температура) определяют специфику данной реакционной серии. Чтобы упростить запись, обозначим эту реакционную серию индексом u. Кроме того, обозначим два последних члена в уравнении (2) через ψ_{vu}

$$\psi_{vu} = \alpha_v (\varphi_{vl} - \varphi_{vj}). \qquad (3)$$

Уравнение (1) для u-й реакционной серии может быть теперь записано в более сокращенной форме:

$$\Delta F_{iu} = \Delta F_{0u} + \sum_v \psi_{vu} \chi_{vi}, \qquad (4)$$

а уравнение (2) приобретает следующий вид: (5)

$$\Delta F_{iu} = F_{0u} + \psi_{vu} \chi_{vi}.$$

При условии соблюдения уравнения (5) свободная энергия активации или реакции находится в линейной зависимости от константы заместителя χ_{vi}. Это верно для всей совокупности реакционных серий, для

которых характерен лишь один, общий для всех серий тип взаимодействия между заместителем и реакционным центром. Следовательно, все величины ΔE_{iu} для такой совокупности реакционных серий связаны взаимными линейными зависимостями*. Такая закономерность называется *линейностью свободных энергий* (ЛСЭ).

Поскольку величина логарифма константы скорости (или константы равновесия) находится в линейной зависимости от свободной энергии активации (или свободной энергии реакции), приведенные выражения для ΔF_{iu} могут быть распространены и на величины $\lg k_{iu}$, где k_{iu} — константа скорости или равновесия для заместителя X_i в реакционной серии с индексом u:

$$\lg k_{iu} = \lg k_{0u} + \sum_{v} \Psi_{vu}\chi_{vi}, \tag{6}$$

или, если существен только один тип взаимодействия:

$$\lg k_{iu} = \lg k_{0u} + \Psi_{vu}\lambda_{vi}. \tag{7}$$

Следовательно, если для некоторой совокупности реакционных серий соблюдается ЛСЭ, то величины $\lg k_{iu}$ для этих серий взаимно линейны. Выбирая одну из таких серий ($u=0$) в качестве стандартной, можно принять, что $\Psi_{v0} \equiv 1$. Это позволяет определять численные значения констант заместителей исходя из экспериментальных величин $\lg k_{i0}$ для стандартной реакционной серии:

$$\chi_{vi} \equiv \lg k_{i0} - \lg k_{00} = \lg \frac{k_{i0}}{k_{00}}. \tag{8}$$

Величина $\lg k_{00}$ или, в общем случае, k_{0u}, относится к произвольно выбранному стандартному заместителю X_0, для которого принято

$$\chi_{v0} \equiv 0.$$

Таким путем получены значения констант заместителей, приведенные в табл. 1 и 2.

Конкретные разновидности корреляционных уравнений получаются, если известно число и характер типов взаимодействия между заместителем и реакционным центром, что позволяет подставить вместо χ_{vi} соответствующие константы заместителей. Наибольшее практическое значение имеют нижеперечисленные частные случаи:

1. Если X_i — алифатические заместители, то одновременный учет индукционного взаимодействия, стерического эффекта, гиперконъюгации (строго говоря, α-водородного эффекта) и сопряжения между π-электронными системами осуществляется общим уравнением Тафта (в этой записи индексы реакционной серии и заместителя опущены):

$$\lg k = \lg k_0 + \rho^*\sigma^* (\rho_I\sigma_I) + \delta E_s (\delta E_s^0) + h\,\Delta n + \Psi, \tag{9}$$

где k_0 — константа скорости или равновесия для соединения со стандартным заместителем X_0 (если используется шкала σ^*, то $X_0 = CH_3$, если σ_I, то $X_0 = H$);

---

* Если две величины зависят линейно от третьей, то и между ними соблюдается линейная зависимость.

σ^* или σ_I — индукционные константы заместителей — мера их эффективной электроотрицательности;

ρ^* или ρ_I — константа данной реакционной серии, характеризующая ее чувствительность к индукционному влиянию заместителей;

$E_s(E_s^0)$ — стерическая константа заместителя;

δ — стерическая константа реакционной серии — ее чувствительность к стерическому влиянию заместителей;

Δn — разность между числом α-C—H-связей в данном и стандартном заместителях, способных к участию в гиперконъюгации с реакционным центром;

h — гиперконъюгационная константа реакционной серии, характеризующая влияние одной α-C—H-связи;

ψ — резонансная константа реакционной серии, характеризующая ее чувствительность к влиянию сопряжения между π-электронными системами заместителя и реакционного центра; соответствующая константа заместителя в явном виде не вводится (приравнивается к единице), поскольку резонансное влияние всех заместителей, первый атом которых является составной частью π-электронной системы (кратной связи или ароматической системы), в первом приближении одинаково.

Наиболее существенны частные варианты общего уравнения Тафта для случаев, когда можно пренебречь частью или всеми, за исключением одного из перечисленных типов взаимодействия между заместителем и реакционным центром.

2. Если существенно только индукционное влияние заместителей, соблюдается частный случай уравнения (9), также известный под названием уравнения Тафта

$$\lg k = \lg k_0 + \rho^*\sigma^* \; (\rho_I\sigma_I), \qquad (10)$$

или, если с реакционным центром симметрично связано несколько заместителей:

$$\lg k = \lg k_0 + \rho^* \sum \sigma^* \; (\rho_I \sum \sigma_I), \qquad (11)$$

где $\Sigma\sigma^*(\Sigma\sigma_I)$ — сумма индукционных постоянных для всех заместителей.

Для всех реакционных серий этого типа соблюдается ЛСЭ.

Линейность $\lg k$ от σ^* (σ_I) может считаться экспериментальным критерием того, что влияние заместителей на значение k обусловлено только индукционным эффектом.

Если $\rho^*>0$, то более электроотрицательные заместители способствуют увеличению k, если $\rho^*<0$, то дело обстоит наоборот. Чем больше абсолютное значение ρ^*, тем сильнее величина k зависит от индукционного влияния заместителей.

Из соотношения (3) следует, что величина ρ^* пропорциональна разности индукционных постоянных для реакционного центра в исходном и активированном или конечном состояниях* $(\sigma^*_{Y_j}-\sigma^*_{Y_i})$. Следо-

* При этом следует иметь в виду, что величины $\lg k$ и ΔF имеют обратные знаки, вследствие чего, при переходе от ΔF к $\lg k$, разность $(\sigma^*_{Y_i}-\sigma^*_{Y_j})$ заменяется разностью $(\sigma^*_{Y_j}-\sigma^*_{Y_i})$.

вательно, чем больше изменение эффективной электроотрицательности реакционного центра в ходе активации или реакции, тем больше абсолютная величина ρ^*. Если эффективная электроотрицательность реакционного центра при этом уменьшается, ρ^* имеет положительный знак, если же она увеличивается, то ρ^* является отрицательной величиной.

Аналогичные рассуждения могут быть приведены также относительно ρ_I.

3. Если существенно только стерическое взаимодействие между заместителем и реакционным центром, то частное уравнение Тафта имеет вид:

$$\lg k = \lg k_0 + \delta E_s^0 \, (\delta E_s). \tag{12}$$

Линейность $\lg k$ от E_s^0 (E_s) принимается в качестве критерия того, что влияние заместителей на константу скорости или равновесия определяется только их стерическим взаимодействием с реакционным центром.

Поскольку значения E_s^0 (E_s) уменьшаются по мере увеличения стерического эффекта заместителей, то положительное значение δ означает, что k уменьшается при увеличении интенсивности стерического взаимодействия между заместителем и реакционным центром. Согласно соотношению (3), δ имеет положительный знак, если значение E_s^0 (E_s) для реакционного центра в конечном или активированном состоянии меньше, чем в исходном состоянии, т. е. при условии увеличения стерического эффекта реакционного центра в ходе активации или реакции. В таком случае принято говорить о *стерических препятствиях*.

Если δ имеет отрицательный знак, то стерический эффект реакционного центра уменьшается в ходе активации или реакции и имеет место стерическое благоприятствование — значение k увеличивается по мере роста стерического влияния заместителей.

4. В случаях, когда переменный заместитель представляет собой *м*- или *п*-замещенный фенил (серии типа X–C₆H₄–Y), используется шкала индукционных постоянных заместителей, обозначаемых через σ^0 (см. табл. 2). В качестве стандартного заместителя принят незамещенный фенил C_6H_5 — .

При существенности только индукционного влияния замещенных фенилов соблюдается ЛСЭ в виде уравнения Гаммета — Тафта:

$$\lg k = \lg k_0 + \rho\sigma^0, \tag{13}$$

где ρ и σ^0 аналогичны $\rho^*(\rho_I)$ и σ^* (σ_I).

Вместо σ^0 используется также шкала σ-постоянных Гаммета. Она отличается от σ^0-шкалы тем, что в случае наличия в фениле пара-заместителя типа $+R$ ($H_2N—C_6H_4—$; $CH_3O—C_6H_4—$ и т. д.) величины σ не только являются мерой индукционного эффекта замещенного фенила, но и содержат дополнительный вклад, обусловленный $+R$-эффектом пара-заместителя. Для таких заместителей величины σ более отрицательны, чем σ^0.

5. Если в реакционной серии типа  имеет место полярный резонанс между *п*-заместителем X и реакционным центром, то корреляционное уравнение имеет вид:

$$\lg k = \lg k_0 + \rho\sigma^0 + \rho_R^+\sigma_R^+ + \rho_R^-\sigma_R^-, \tag{14}$$

где σ_R^+ и σ_R^- — константы заместителей, характеризующие их $+R$- и $-R$-свойства.

Если реакционный центр либо в исходном, либо в конечном или активированном состоянии обладает $-R$-характером, возможен полярный резонанс с $+R$-заместителем в пара-положении и в правой части присутствует член $\rho_R^+ \ \sigma_R^+$, а $\rho_R^- = 0$. В случае $+R$-характера реакционного центра в правой части уравнения (14) присутствует член $\rho_R^- \ \sigma_R^-$, а $\rho_R^+ = 0$. Лишь в случае, если резонансная характеристика реакционного центра в ходе реакции или активации изменяет свой знак (превращение $+R$-характера в $-R$, или наоборот), присутствуют оба указанных члена.

Величины ρ_R^+ и ρ_R^- являются константами чувствительности реакционной серии к влиянию $-R$- и $+R$-эффекта пара-заместителей.

Если значения σ_R^- реакционного центра в исходном и конечном или активированном состояниях различаются, то $\rho_R^+ \neq 0$.

Если σ_R^- для реакционного центра в конечном или активированном состоянии больше, чем в исходном состоянии, $\rho_R^+ > 0$, если меньше, то $\rho_R^+ < 0$. То же самое можно сказать о знаке ρ_R^-, в зависимости от значений σ_R^+ для реакционного центра в конечном или активированном и исходном состояниях.

Если отношение ρ_R^+/ρ не слишком отличается от единицы, а $\rho_R^- = 0$, то с достаточной точностью выполняется уравнение Гаммета — Брауна:

$$\lg k = \lg k_0 + \rho\sigma^+, \tag{15}$$

где $\sigma^+ = \sigma^0 + \sigma_R^+$.

Уравнение гамметовского типа соблюдается также, если $\rho_R^-/\rho \approx 1$:

$$\lg k = \lg k_0 + \rho\sigma^-, \tag{16}$$

где $\sigma^- = \sigma^0 + \sigma_R^-$.

Влияние растворителя на константы скорости или равновесия описывается корреляционным уравнением, которое в общем случае имеет вид:

$$\lg k = \lg k_0 + yY + pP + eE + bB. \tag{17}$$

Здесь Y — параметр полярности растворителя (функция от диэлектрической постоянной ε среды: $\frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 2}$ или $1/\varepsilon$); P — поляризуемость среды (функция показателя преломления растворителя $\frac{n^2-1}{n^2+1}$); E и

B — характеристики общей кислотности и основности растворителя (подробнее см. раздел 13 главы XII). Постоянные y, p, e и b характеризуют данную реакцию (реакционную серию с переменным растворителем), отражая ее чувствительность к влиянию соответствующих свойств растворителей. По условию стандартизации для газовой фазы $Y = P = E = B \equiv 0$.

Чаще всего в правой части уравнения (17), кроме $\lg k_0$ присутствуют не все слагаемые.

Члены yY и pP характеризуют влияние неспецифической, члены eE и bB — специфической сольватации. В качественных рассуждениях членом pP поляризуемости можно пренебречь.

Перечисленные наиболее важные корреляционные уравнения можно использовать не только для установления количественных зависимостей констант равновесия или скорости от строения заместителя или от природы растворителя. Они приложимы ко многим другим физико-химическим характеристикам (спектральные частоты и т. д.) молекул.

Глава XII

КИСЛОТНОСТЬ И ОСНОВНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОНЯТИЙ «КИСЛОТА» И «ОСНОВАНИЕ»

Из двух существующих концепций кислот и оснований Льюиса и Бренстеда в органической химии в большинстве случаев целесообразно пользоваться последней, хотя при этом и возникают свои затруднения. Определение, согласно Льюису, кислот как акцепторов и оснований как доноров электронной пары, является слишком общим для практических целей, поскольку при этом кислотами оказываются все электрофилы. Поэтому в дальнейшем за основу мы берем определение Бренстеда, согласно которому кислотами считаются все доноры протонов, а основаниями — акцепторы протонов. Для льюисовских кислот, участвующих в равновесных кислотно-основных реакциях, применяется термин «апротонная кислота».

Таким образом, под *кислотностью* понимается способность данного соединения за счет атомов водорода, входящих в состав его молекулы, передать один или несколько протонов какому-либо основанию. Под *основностью* же понимается способность данного соединения образовывать ковалентную связь с протоном. В целом реакция между кислотой и основанием описывается схемой:

$$\underset{\text{кислота}}{A{-}H} + \underset{\text{основание}}{B:} \rightleftarrows \underset{\text{сопряженное основание}}{A:^-} + \underset{\text{сопряженная кислота}}{B{-}H^+}$$

При реакции кислоты с каким-либо основанием возникает основание, сопряженное с исходной кислотой, и кислота, сопряженная с исходным основанием.

Интенсивность кислотно-основного взаимодействия характеризуется, в первую очередь, константой равновесия. Чем сильнее кислота, взаимодействующая с заданным основанием, и чем сильнее основание, взаимодействующее с заданной кислотой, тем больше сдвинуто кислотно-основное равновесие в сторону образования сопряженных основания и кислоты. Если в качестве стандарта сравнения принять какую-либо конкретную пару сопряженных кислоты и основания, то любая другая подобная пара в том же растворителе и при тех же условиях может быть охарактеризована соответствующей константой равновесия, в которой находят количественное выражение как кислотные свойства сопряженной кислоты, так и основные свойства сопряженного основания. Таким стандартом сравнения принята пара H_3O^+—H_2O в водном растворе при 25 °C. Кислота А—Н и основание В: характеризуются равновесиями:

$$A-H + H_2O \rightleftarrows A:^- + H_3O^+$$
$$B-H^+ + H_2O \rightleftarrows B: + H_3O^+$$

Беря достаточно разбавленные растворы (стандартное состояние), для соответствующих констант K_a равновесия получают следующие выражения:

$$K_{a\,(AH)} = \frac{[A:^-]\,[H_3O^+]}{[AH]} \quad \text{и} \quad K_{a\,(B)} = \frac{[B:]\,[H_3O^+]}{[BH^+]}.$$

Концентрация $[H_2O]$ стандартного основания H_2O, являющегося одновременно растворителем, в качестве постоянной величины включена в константу K_a.

В соответствии с критериями, приведенными в разд. 5 гл. XII, величина $K_{a\,(AH)}$ тем больше, чем стабильнее сопряженное основание $A:^-$ и чем менее стабильна кислота АН. Аналогично величина $K_{a\,(B)}$ тем больше, чем стабильнее основание В: и чем менее стабильна сопряженная с ним кислота $B—H^+$.

С другой стороны, чем больше величина K_a, тем более сильными кислотами являются АН и $B—H^+$ и более слабыми основаниями $—A:^-$ и В :, и наоборот.

Следовательно, при анализе проблемы кислотности — основности необходимо рассматривать не кислоты или основания, взятые в отдельности, а пары соответствующих сопряженных кислоты и основания. Однако с практической точки зрения удобно рассматривать определенные типы оснований именно в качестве сопряженных с соответствующими исходными кислотами и наоборот. Такими исходными формами считаются электронейтральные кислоты и основания. Согласно такой схеме, отрицательно заряженные основания рассматриваются только как сопряженные основания соответствующих кислот, а положительно заряженные кислоты — только в качестве сопряженных кислот соответствующих оснований. Термины «органическая кислота» и «органическое основание» будут ниже употребляться именно в таком смысле.

2. ТИПЫ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ И ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЗАВИСИМОСТИ КИСЛОТНОСТИ ОТ СТРОЕНИЯ

Можно представить отрыв протона от любого соединения, содержащего водород. Следовательно, каждое такое соединение следует отнести к классу кислот. Практически же часть из них принадлежит к настолько слабым кислотам, что невозможно найти достаточно сильного основания для реализации их протонодонорных свойств. Из органических соединений к таким кислотам следует отнести, например, все алканы. Ионизация связи $-\overset{|}{\underset{|}{C}}-H$ с отщеплением (передачей) протона хотя и реализуется в определенных условиях, но в поведении этих соединений (карбокислот) имеются такие особенности (медленная диссоциация), которые в свое время послужили причиной их выделения в обособленную группу так называемых *псевдокислот*.

Кислоты целесообразно классифицировать по признаку элемента, атом которого связан с атомом водорода, обусловливающим кислотные свойства:

а) OH-*кислоты*: спирты, фенолы, карбоксильные кислоты, H_2O и другие соединения, молекулы которых содержат гидроксильную группу;

б) S—H-*кислоты*: тиолы, тиоловые кислоты и другие соединения с S—H-группой, включая H_2S;

в) N—H-*кислоты*: амины, амиды кислот и т. д., а также NH_3;

г) C—H-*кислоты*, или *карбокислоты*; соединения, содержащие связи C—H и отвечающие определенным структурным критериям.

Возможны также кислоты типа Si—H, P—H, As—H и т. д.

Так как сопряженные основания нейтральных кислот характеризуются анионным характером реакционного центра, то все электронные взаимодействия в них проявляются в существенно большей степени, чем в самих кислотах, поскольку заряженным заместителям соответствуют существенно бо́льшие по абсолютной величине индукционные и резонансные постоянные по сравнению с аналогичными по строению незаряженными. Поэтому проблема кислотности электронейтральных кислот сводится в первую очередь к проблеме стабильности соответствующих анионов. Стабильность же самих кислот имеет второстепенное значение.

В общем виде нейтральная кислота и соответствующее сопряженное основание-анион могут быть представлены следующим образом: X—E—H и X—E:⁻, где E — атом элемента в центре кислотности, X — заместитель переменного строения, связанный с последним. В зависимости от природы E таких заместителей в действительности может быть несколько.

Кислотность определяется следующими факторами:

1) эффективная электроотрицательность реакционного центра в исходном (—E—H) и конечном (—E:⁻) состояниях;

2) резонансные характеристики реакционного центра в исходном и конечном состояниях;

3) энергия связи неподеленной электронной пары в анионном центре —E:$^-$;

4) эффективные электроотрицательности заместителей X, связанных с реакционным центром;

5) резонансные характеристики этих заместителей.

Фактически нужно решить две самостоятельные проблемы: зависимость кислотности от природы атома E при стандартных заместителях X (например, водород или метильные группы) и влияние природы заместителей X при неизменном E, т. е. в пределах одного и того же типа кислот.

Обсудим сначала влияние энергии связи неподеленной электронной пары в анионном центре —E:$^-$. В пределах как периода, так и группы периодической системы стабильность аниона возрастает с увеличением эффективного заряда ядра, т. е. с увеличением атомного номера. Однако в последнем случае добавляется еще один существенный фактор — поляризуемость анионного центра и связанная с этим возможность делокализации отрицательного заряда в пределах этого центра. Поскольку поляризуемость пропорциональна суммарному объему электронных облаков данного центра, она также значительно возрастает с увеличением атомного номера в пределах одной и той же подгруппы.

Таким образом, при стандартных заместителях X мы получим следующий ряд увеличения стабильности анионов, а следовательно, и силы кислот: C—H-кислоты, N—H-кислоты, O—H-кислоты и F—H. S—H-кислоты сильнее соответствующих O—H-кислот, P—H-кислоты — сильнее N—H-кислот, а Si—H-кислоты — сильнее C—H-кислот *.

Рассмотрим теперь влияние заместителей X при постоянном центре кислотности.

Электроотрицательные заместители X приводят к тем большей дестабилизации кислоты, чем больше электроотрицательность заместителя —E—H, и в то же время стабилизуют анион благодаря индукционному взаимодействию (делокализация заряда в анионе), поскольку знак индукционной постоянной σ^* для отрицательно заряженного заместителя также отрицателен. Следовательно, увеличение электроотрицательности заместителей X приводит к увеличению кислотности, что находит свое отражение в положительном знаке индукционной константы ρ^* реакционной серии в соответствующем уравнении Тафта (см. разд. 6, гл. XI). В случае C—H- или Si—H-кислот реакционный центр —E—H в исходном состоянии не является $+R$-заместителем. В других кислотах —E—H обладает $+R$-характером. Это приводит к стабилизации исходного состояния вследствие полярного сопряжения с заместителями X, обладающими $-R$-характером. Поскольку отрицательно заряженный реакционный центр —E:$^-$ является в любом случае намного более сильной $+R$- группой, чем соответствующий —E—H, то стабилизирующее влияние $-R$-заместителей в конечном состоянии (анионе кислоты) существенно выше, чем в исходном состоянии. В пределах одного периода электронодонорность по $+R$-механизму падает

* Аналогично кислотность галогеноводородных кислот увеличивается в последовательности: HF, HCl, HBr и HI.

по мере роста заряда ядра, что приводит к падению интенсивности влияния —R-заместителей в ряду кислот: С—Н, N—Н и О—Н.

Из сказанного следует, что —R-заместители способны значительно повышать силу кислот. Это характеризуется положительным значением резонансной постоянной ρ_R^- реакционной серии в общем уравнении Тафта.

Если атом E в центре кислотности принадлежит к элементу третьего или одного из последующих периодов, то в исходном состоянии он обладает наряду с $+R$-свойствами также —R-характером за счет вакантных d-орбиталей. В таком случае исходное состояние (кислота) может быть дополнительно стабилизировано заместителями X типа $+R$, что приводит к уменьшению кислотности. В уравнение Тафта в этом случае следует включить также член $\rho_R^+\sigma_R^+$, причем знак ρ_R^+ также положителен.

Следовательно, общее уравнение Тафта для учета зависимости кислотности однотипных кислот от строения заместителей, связанных с реакционным центром, выглядит следующим образом *:

$$\lg K_a = \lg K_a^0 + \rho^* \sum \sigma^* + \rho_R^- \sum \sigma_R^- \quad \underbrace{\left(+\rho_R^+ \sum \sigma_R^+\right)}_{\text{для E из третьего или последующих периодов}}$$

Шкалы индукционных и резонансных постоянных заместителей отградуированы так, чтобы положительные знаки констант заместителей соответствовали бы увеличению кислотности, поскольку знаки соответствующих констант реакционных серий, по условиям стандартизации, положительны.

3. О—Н-КИСЛОТЫ

В качестве О—Н-кислот могут выступать любые соединения типа Х—О—Н. Их диссоциация, без указания основания, к которому переходит протон, может быть представлена следующей схемой:

$$X-O-H \rightleftarrows X-O{:}^- + H^+$$

Х—О—Н является тем более сильной кислотой, чем больше электроотрицательность заместителя X и чем сильнее выражен его —R-характер.

Наиболее простая О—Н-кислота, несомненно, вода. Известно, что вода относительно слабая кислота ($pK_a = 15{,}74$, исходя из $pK_в = 14{,}00$ и $[H_2O] = 55{,}5$ для чистой воды). Поэтому вещества, кислотность которых соизмерима с кислотностью воды или меньше ее, в водной среде практически не проявляют своих кислотных свойств. Для приобретения такой способности молекула О—Н-кислоты должна иметь достаточно электроотрицательный заместитель X. Наибольший эффект достигается, если этот заместитель обладает к тому же еще —R-характером.

---

* Если вместо $\lg K_a$ брать значения pK_a, то вид уравнения не меняется, однако знаки ρ^*, ρ_R^- и ρ_R^+ при этом обращаются, становясь отрицательными. Для кислот ароматического ряда вместо члена $\rho^*\Sigma\sigma^*$ присутствует $\rho\Sigma\sigma^0$.

Рассмотрим теперь кислотность О—Н-кислот по конкретным классам соединений.

Спирты. В одноатомных насыщенных спиртах роль заместителей X играют различные алкильные радикалы. Поскольку эти заместители менее электроотрицательны, чем водород, то наиболее типичные спирты не должны быть более сильными кислотами, чем вода. И действительно, их кислотные свойства в разбавленных водных растворах не проявляются, они не титруются щелочью и т. д. Тем не менее спирты представляют собой типичные кислоты и способны, например, к растворению щелочных и щелочноземельных металлов с выделением водорода

$$R-O-H + Na\,(K,\ Ca\ и\ т.\ д.) \longrightarrow R-\ddot{O}:^- + Na^+\,(K^+,\ {}^1/_2Ca^{2+}\ и\ т.\ д.) + {}^1/_2H_2$$

В результате образуются алкоголяты соответствующих металлов, которые можно рассматривать либо как соли спиртов, либо как аналоги щелочей. Алкоголятные анионы $R-\ddot{O}:^-$ обладают сильными основными свойствами, поэтому могут существовать только в среде соответствующего безводного (абсолютного) спирта, так как добавление сколько-нибудь заметных количеств воды сдвигает вправо равновесие

$$R-\ddot{O}:^- + H_2O \rightleftarrows R-O-H + :OH^-$$

Следовательно, в растворе спирта вода является более сильной кислотой, чем спирт, а гидроксильный анион — более слабым основанием, чем алкоголят-анион.

Введение в молекулу спирта электроотрицательных заместителей существенно увеличивает кислотность замещенных спиртов, что видно из следующих примеров:

Спирт	pK_a
Метанол CH_3OH	15,5
2-Хлороэтанол $ClCH_2CH_2OH$	14,3
2,2,2-Трихлороэтанол Cl_3CCH_2OH	12,2
2,2,2-Трифтороэтанол F_3CCH_2OH	12,2
1,1,1,3,3,3-Гексафторо-2-пропанол $(CF_3)_2CHOH$	9,3
Нанофторо-2-метил-2-пропанол $(CF_3)_3COH$	5,4

Поскольку гидроксильная группа принадлежит к числу электроотрицательных заместителей, то многоатомные спирты — более сильные кислоты, чем одноатомные, причем их кислотность растет с увеличением атомности и уменьшением расстояний между гидроксильными группами. Относительно более сильными кислотами являются гидратные формы альдегидов и кетонов и ортокислоты, так как в них несколько гидроксильных групп связано с одним и тем же атомом углерода.

Енолы. Поскольку в енолах $\overset{|}{-C}=\overset{|}{C}-O-H$ с реакционным центром связана π-электронная система, то сопряженное основание — енолят-ион — существенно стабилизован за счет полярного резонанса

$$\overset{\delta-}{-\underset{|}{C}}=C-\ddot{O}:^- \quad или \quad -\underset{|}{C}=\underset{|}{C}-\ddot{O}:^- \longleftrightarrow {}^-:\overset{|}{\underset{|}{C}}-\underset{|}{C}=O$$



Поэтому енолы существенно более сильные кислоты, чем насыщенные одноатомные спирты. Этому способствует также индукционное влияние ненасыщенного заместителя, обладающего электроотрицательным характером.

Если двойная или тройная связь в ненасыщенном спирте изолирована от гидроксильной группы хотя бы одним атомом углерода, то резонансная стабилизация аниона отсутствует и остается только индукционное влияние электроотрицательной двойной или тройной связи. Поскольку эффективная электроотрицательность тройной связи больше, чем двойной связи, то пропаргиловый спирт ($CH \equiv C-CH_2OH$) обладает более кислыми свойствами, чем аллиловый спирт ($CH_2=CH-CH_2OH$).

Фенолы. Сопряженные основания фенолов (фенолят-ионы) в существенной мере стабилизированы за счет полярного сопряжения отрицательно заряженного кислорода с ароматическим циклом:

Поэтому фенолы — значительно более сильные кислоты, чем насыщенные спирты, и проявляют свои кислотные свойства также и в водных растворах. Еще больше кислотность таких фенолов, у которых в ароматическое ядро введены электроотрицательные заместители, особенно — *R*-заместители в *о*- и *п*-положениях, способные к полярному сопряжению с реакционным центром в конечном состоянии:

Одновременно следует учесть, что эффективная электроотрицательность замещенного фенила или любого другого ароматического цикла зависит не только от индукционного влияния соединенных с ним заместителей, а также от полярного резонанса этих заместителей с ароматическим циклом (см. соответствующие значения σ^0 из табл. 2). При этом для заместителей O—R и NR_2, где R — это алкил или H, влияние +*R*-эффекта заместителя на *п*- и *о*-положения превышает их индукционное влияние, а для галогенов дело обстоит наоборот (см. стр. 242).

Карбоксильные кислоты. В карбоксильной группе $-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-H$ с гидроксилом непосредственно соединена карбонильная группа, в достаточ-

Фенол	pK_a
C_6H_5—OH	10,00
3-$CH_3C_6H_4$—OH	10,09
3-$NH_2C_6H_4$—OH	10,07
3-ClC_6H_4—OH	9,02
3-$NO_2C_6H_4$—OH	8,39

Фенол	pK_a
H_2N—C_6H_4—OH	10,68
Cl—C_6H_4—OH	9,38
O_2N—C_6H_4—OH	7,15
2,4-$(NO_2)_2C_6H_3$—OH	5,42
2,4,6-$(NO_2)_3C_6H_2$—OH	0,71

ной мере электроотрицательная и обладающая сильным —R-характером.

Следовательно, как индукционное влияние ацильного радикала $R—\overset{O}{\overset{\|}{C}}—$, так и сильный полярный резонанс в карбоксилатном анионе, приводящий к выравниванию зарядов на обоих атомах кислорода (сильная делокализация заряда), обусловливают скачкообразное (более чем на 10 порядков) увеличение кислотности по сравнению с насыщенными спиртами:

$$—C{\overset{O^{\delta-}}{\underset{\ddot{O}:^-}{\diagup\!\!\diagdown}}} \quad \text{или} \quad —C{\overset{O:\,^{1/2-}}{\underset{O:\,^{1/2-}}{\diagup\!\!\diagdown}}} \quad \text{или} \quad —\overset{O}{\overset{\|}{C}}—O:^- \longleftrightarrow —\overset{O:^-}{\overset{|}{C}}=O$$

Поэтому карбоксильные кислоты целесообразно рассматривать как особый класс кислот со строением X′— COOH (результат замещения X в X—OH на $\left(X'—\overset{O}{\overset{\|}{C}}\right)$, принимая в качестве кислотного реакционного центра карбоксильную группу в целом и анализируя влияние на кислотность заместителя X′. Индукционное влияние эффективной электроотрицательности этого заместителя приводит к увеличению кислотно-

сти, хотя это влияние и меньше, чем в случае непосредственной связи электроотрицательного заместителя с гидроксильной группой.

Следует иметь в виду, что —*R*-свойства карбоксилатной группы $—CO_2^-$ существенно слабее, чем у карбоксильной группы, из-за наличия у $—CO_2^-$ отрицательного заряда, препятствующего проявлению акцепторных свойств. Поэтому, если заместитель X обладает +*R*-характером, исходное состояние оказывается стабилизированным за счет полярного резонанса, отсутствующего в конечном состоянии

$$H—O—\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}—O—H \leftrightarrow H—\overset{+}{O}=\overset{\overset{\displaystyle :O^-}{|}}{C}—O—H$$

угольная кислота

$$H_2N—\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}—OH \leftrightarrow H_2\overset{+}{N}=\overset{\overset{\displaystyle :O^-}{|}}{C}—OH$$

карбаминовая кислота

$$C_2H_5—O—\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}—O—H \leftrightarrow C_2H_5—\overset{+}{O}=\overset{\overset{\displaystyle :O^-}{|}}{C}—O—H$$

этилкарбонат

Это приводит к существенному уменьшению силы кислоты, например угольной и карбаминовой кислот, кислых эфиров угольной кислоты и N-замещенных карбаминовых кислот.

Аналогично, если карбоксильная группа непосредственно связана с электронной системой (α,β-ненасыщенные и ароматические карбоксильные кислоты), то полярное сопряжение карбоксильной группы с π-электронной системой выступает в качестве фактора, стабилизирующего исходное состояние, а следовательно, понижающего кислотность. Однако индукционное влияние электроотрицательных π-электронных систем оказывает противоположное действие, будучи при этом более интенсивным. Поэтому такие кислоты все же несколько более сильные, чем их насыщенные аналоги.

В замещенных бензойных кислотах электроотрицательные заместители приводят к увеличению кислотности в соответствии с комбинированным влиянием их индукционного эффекта и полярного сопряжения с ароматическим циклом, отраженным в величинах σ^0. Однако +*R*-заместители в *п*- и *о*-положениях способны стабилизировать исходное состояние в результате полярного резонанса с карбонилом карбоксильной группы, оказывая тем самым дополнительное, помимо отраженного в величине σ^0, влияние, приводящее к уменьшению кислотности *.

Ниже приведены некоторые характерные значения pK_a для карбоксильных кислот:

* Отсюда различие между значениями σ^0 и σ Гаммета. Последние определены исходя из pK_a замещенных бензойных кислот ($\sigma = -pK_{a\,(XC_6H_4—)} - pK_{a\,(C_6H_5—)}$) и включают поэтому дополнительную резонансную составляющую.

Кислота	pK_a
$HCOOH$	3,75
CH_3COOH	4,76
$ClCH_2COOH$	2,86
$Cl(CH_2)_2COOH$	4,08
$Cl(CH_2)_3COOH$	4,52
$Cl_3C—COOH$	—0,4
$HOCH_2COOH$	3,83
$C_6H_5—CH_2—COOH$	4,31
$CH_2{=}CH—COOH$	4,56
$HC{\equiv}CH—COOH$	1,84
$O_2N—CH_2—COOH$	2,26

Кислота	pK_a
$C_6H_5—COOH$	4,18
$м\text{-}H_2N—C_6H_4—COOH$	4,74
$п\text{-}H_2N—C_6H_4—COOH$	4,85
$м\text{-}O_2N—C_6H_4—COOH$	3,45

Кислотности перечисленных карбоксильных кислот согласуются с разобранными выше теоретическими представлениями о влиянии на кислотность индукционного эффекта и полярного сопряжения. Иначе обстоит дело в случае *о*-замещенных бензойных кислот, так как они оказываются более сильными кислотами, чем незамещенная бензойная кислота, независимо от природы заместителя

Кислота	pK_a
$C_6H_5—COOH$	4,18
$о\text{-}CH_3—C_6H_4—COOH$	3,92
$о\text{-}OH—C_6H_4—COOH$	3,00
$о\text{-}Cl—C_6H_4—COOH$	2,94
$о\text{-}NO_2—C_6H_4—COOH$	2,17

Такая «аномалия» характерна и для ряда других реакций производных *о*-замещенных фенилов. Она получила название *орто-эффект.*

В ряде случаев орто-эффект вызван дополнительным влиянием стерического фактора и внутримолекулярной водородной связью, но одними этими факторами невозможно удовлетворительно объяснить все случаи проявления орто-эффекта, в том числе и для *о*-замещенных бензойных кислот. Существует мнение, что важную роль играют здесь особые эффекты специфической сольватации.

Простую интерпретацию невозможно дать и константам диссоциации двухосновных карбоксильных кислот, диссоциирующих в две стадии

$$HOOC(CH_2)COOH \underset{K_{a,1}}{\overset{-H^+}{\rightleftarrows}} HOOC(CH_2)COO^- \underset{K_{a,2}}{\overset{-H^+}{\rightleftarrows}} {}^-OOC(CH_2)COO^-$$

Значения величин $K_{a,2}$ таких кислот явно «аномальны»:

n в кислоте $HOOC(CH_2)_nCOOH$	$pK_{a,2}$
0	3,97
1	5,40
2	5,34
3	4,97
(CH_3COOH	4,76)

При сопоставлении кислотности двухосновных и одноосновных кислот для первых необходимо предварительно ввести так называемую *статистическую поправку*. Она учитывает наличие в недиссоциированной двухосновной кислоте двух центров кислотности, а в ее анионе — двух центров основности, вследствие чего значения $K_{a,1}$ в два раза больше, а значения $K_{a,2}$— в два раза меньше, чем этого следовало бы ожидать при идентичном влиянии факторов строения, но при наличии только одного центра кислотности или основности. Благодаря этому для указанных кислот предельное значение $K_{a,1}$, достигаемое при увеличении n, на $\lg 2=0,30$ единиц pK меньше, а предельное значение p$K_{a,2}$— на ту же величину больше, чем аналогичное предельное значение pK_a для кислот $CH_3(CH_2)_nCOOH$:

Кислота	$pK_{a,1}$	$pK_{a,2}$
$HOOC(CH_2)_4COOH$	4,42	5,28
$HOOC(CH_2)_5COOH$	4,51	5,31
$CH_3(CH_2)_5COOH$	4,84	—

С учетом статистической поправки значение p$K_{a,2}$ для щавелевой кислоты ($n=0$) получается примерно на 0,8 единицы меньше, а для малоновой кислоты ($n=1$) — на 0,6 единицы больше pK_a пропионовой кислоты. Таким образом, создается впечатление, что при $n=0$ карбоксилатная группа — COO^- является более электроотрицательным заместителем, чем CH_3, а при $n=1$ ее электроотрицательность существенно меньше, чем у метила. С точки зрения современных теоретических представлений, этому трудно дать удовлетворительное объяснение.

В определенных случаях на кислотность многоосновных карбоксильных кислот заметное влияние оказывает наличие внутримолекулярной водородной связи. Хорошей иллюстрацией являются значения $pK_{a,1}$ и $pK_{a,2}$ фумаровой ($pK_{a,1}=3,02$; $pK_{a,2}=4,38$) и малеиновой ($pK_{a,1}=1,92$; $pK_{a,2}=6,23$) кислот.

Эти кислоты диссоциируют по следующим схемам:

$$\underset{\text{фумаровая кислота}}{HOOC-CH=CH-COOH} \rightleftarrows {}^{-}\!:OOC-CH=CH-COOH \rightleftarrows {}^{-}\!:OOC-CH=CH-COO^{-}$$

$$\underset{\text{малеиновая кислота}}{\textit{цис-}HOOC-CH=CH-COOH} \rightleftarrows \left[\,CH=CH\,;\;-C(=O)-O\cdots H\cdots {}^{-}\!:O-C(=O)-\,\right] \rightleftarrows {}^{-}\!:OOC-CH=CH-COO:^{-}$$

Наличие внутримолекулярной водородной связи в моноанионе малеиновой кислоты приводит к его дополнительной стабилизации. Так как этот моноанион является конечным состоянием для первой ступени диссоциации и исходным для второй ступени, то стабилизация приводит к соответствующему увеличению $K_{a,1}$ и уменьшению $K_{a,2}$. Это особенно заметно при сопоставлении $K_{a,1}$ и $K_{a,2}$ для фумаровой кислоты, в которой внутримолекулярная водородная связь невозможна в результате *транс*-положения карбоксильных групп.

Сульфиновые и сульфоновые кислоты. Сульфиновые и сульфоновые кислоты аналогичны сернистой и серной кислотам. В них с гидроксильной группой связаны очень электроотрицательные заместители, обладающие одновременно $-R$-характером:

$$X'-S(=O)-O-H \rightleftarrows \left[X'-S(=O)-O:^{-} \leftrightarrow X'-S(-O:^{-})=O\right] + H^{+}$$

$$X'-SO_2-O-H \rightleftarrows \left[X'-S(=O)_2-O:^{-} \leftrightarrow X'-S(=O)(-O:^{-})=O \leftrightarrow X'-S(-O:^{-})(=O)=O \leftrightarrow X'-S^{2+}(-O:^{-})_2-O:^{-}\right] + H^{+}$$

Благодаря этому как сульфиновые, так и сульфоновые кислоты относятся к числу сильных кислот.

Заместитель X′ оказывает такое же влияние, как и в карбоксильных кислотах.

Из известных значений pK_a в качестве примеров можно привести следующие: для бензенсульфиновой кислоты C_6H_5SOOH $pK_a = 1{,}5$, а для бензенсульфоновой кислоты $C_6H_5SO_2OH$ $pK_a = 0{,}7$.

Фосфиновые и фосфоновые кислоты. По аналогии с фосфорной кислотой и эти кислоты принадлежат к числу сильных. Влияние заместителей в качественном аспекте такое же, как и у карбоксильных кислот. Относительно высокая кислотность объясняется, как и в случае сульфиновых и сульфокислот, большой электроотрицательностью и $-R$-характером заместителя, соединенного с гидроксильной группой

$$X'X''P(=O){-}O{-}H \rightleftarrows \left[X'X''P(=O){-}\ddot{O}{:}^- \leftrightarrow X'X''P(-\ddot{O}{:}^-){=}O \leftrightarrow X'X''P^+(\ddot{O}{:}^-)(\ddot{O}{:}^-)\right] + H^+$$

$$X'{-}P(=O)(OH){-}O{-}H \rightleftarrows \left[X'{-}P(=O)(OH){-}O{:}^- \leftrightarrow X'{-}P(O{:}^-)(OH){=}O \leftrightarrow X'{-}P^+(O{:}^-)(OH){-}O{:}^-\right] + H^+ \rightleftarrows$$

$$\rightleftarrows \left[X'{-}P(=O)(O{:}^-){-}O{:}^- \leftrightarrow X'{-}P(O{:}^-)(O{:}^-){=}O \leftrightarrow X'{-}P(O{:}^-)(=O){-}O{:}^- \leftrightarrow X'{-}P^+(O{:}^-)(O{:}^-){-}O{:}^-\right] + 2H^+$$

Ниже приводятся значения pK_a для некоторых фосфиновых и фосфоновых кислот.

Кислота		pK_a
Фосфиновые кислоты		
Диметилфосфиновая кислота $(CH_3)_2P(=O)OH$		3,08
*бис-(трет-*Бутил)-фосфиновая кислота $((CH_3)_3C)_2P(=O)OH$		4,24
Дифенилфосфиновая кислота $(C_6H_5)_2P(=O)OH$		2,1
Диметилфосфат (диметоксифосфиновая кислота) $(CH_3O)_2P(=O)OH$		1,29
	$pK_{a,1}$	$pK_{a,2}$
Фосфоновые кислоты		
Метанфосфоновая кислота $CH_3PO(OH)_2$	2,38	7,74
Метилпропан-2-фосфоновая кислота $(CH_3)_3CPO(OH)_2$	2,79	8,88
Хлорметанфосфоновая кислота $ClCH_2PO(OH)_2$	1,40	6,30
Бензенфосфоновая кислота $C_6H_5PO(OH)_2$	1,82	7,07

4. S—H-КИСЛОТЫ

По причинам, рассмотренным в начале этой главы, кислоты X—S—H сильнее соответствующих гидроксильных кислот. Заместитель X— влияет на кислотность S—H-кислот так же, как и на кислотность O—H-кислот, за исключением дополнительной резонансной стабилизации исходного состояния $+R$-заместителями, приводящей к уменьшению силы соответствующих кислот.

Благодаря повышенной по сравнению со спиртами кислотности алкилтиолов (меркаптанов), их кислотные свойства проявляются и в водных растворах. Тиофенолы также являются более сильными кислотами, чем фенолы, а кислотность тио- и дитиокислот превышает кислотность карбоксильных кислот.

Значение pK_a для некоторых S—H-кислот

Кислота	pK_a	Кислота	pK_a
CH_3SH	10,33	C_6H_5SH	6,52
CH_3CH_2SH	10,60	$CH_3C(=O)—SH$	3,41
$(CH_3)_3CSH$	11,05		
$C_6H_5CH_2SH$	9,43		
$CH_3C(=O)—CH_2SH$	7,86		

5. N—H-КИСЛОТЫ

Поскольку электроотрицательность азота меньше, чем у кислорода, то все N—H-кислоты значительно слабее соответствующих O—H-кислот. Поэтому кислотные свойства аммиака и первичных и вторичных аминов проявляются в водном растворе в еще меньшей степени, чем у спиртов. Щелочные металлы, однако, способны вытеснить из жидкого аммиака водород с образованием амидных анионов NH_2^- в качестве сопряженного с аммиаком основания. То же возможно и для аминов:

$$R—NH_2 + Na \longrightarrow R—\ddot{N}H{:}^- Na^+ + {}^1/_2H_2$$

Заместители X в N—H-кислотах $\begin{matrix}X\\X\end{matrix}\!\!>\!N—H$ влияют на их силу так же, как в O—H-кислотах: увеличение их электроотрицательности и наличие $—R$-характера приводят к увеличению кислотности. По аналогии с карбоксильными кислотами, кислотность амидов кислот существенно выше, чем аминов. Это обусловлено электроотрицательностью ацильного заместителя и резонансной стабилизацией сопряженного основания в результате примыкания к реакционному центру карбонильной группы в качестве $—R$-заместителя:

$$R—\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}—NH_2 \rightleftarrows \left[R—\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}—\ddot{N}H^- \leftrightarrow R—\overset{\overset{\displaystyle O{:}^-}{|}}{C}{=}NH\right] + H^+$$

Еще более сильными кислотами, полностью проявляющими свои кислотные свойства и в водных растворах, являются имиды двух-

основных карбоксильных кислот, а также смешанные имиды сульфокарбоксильных кислот:

фталимид

имид *о*-сульфобензойной кислоты (сахарин)

Достаточно сильной N—H-кислотой является также пиррол и другие аналогичные пятичленные гетероциклы (пиразол, имидазол, индол и т. д.) и их замещенные, поскольку отрицательный заряд в их анионах делокализован по всему ароматическому циклу:

Фталимид, сахарин, пиррол и его аналоги образуют в щелочных водных растворах соли (фталимидкалий, пирролкалий), которые могут быть выделены также в кристаллическом виде.

6. C—H-КИСЛОТЫ (КАРБОКИСЛОТЫ)

Электроотрицательность sp^3-углерода меньше, чем у азота. Поэтому C—H-кислоты еще слабее, чем соответствующие N—H-кислоты. Практически в качестве карбокислот выступают только такие соединения, в которых углерод «кислой» связи C—H непосредственно соединен с —*R*-заместителями, π-электронной системой или очень электроотрицательными заместителями, не обязательно обладающими —*R*-характером.

С падением степени гибридизации электроотрицательность атома углерода растет. В результате у ацетилена и 1-алкинов R—C≡C—H

в заметной степени проявляются кислотные свойства. Они более сильные кислоты, чем аммиак, поэтому при добавлении их к раствору амида натрия $NaNH_2$ в жидком аммиаке возникают соответствующие ацетилениды натрия:

$$R-C\equiv C-H + :NH_2^- Na^+ \rightleftarrows R-C\equiv C^- :Na^+ + NH_3$$

Хорошо известные малорастворимые ацетилениды одновалентной меди и серебра, как и карбид кальция, относятся скорее к металлорганическим соединениям, чем к солям.

Еще более сильная кислота получается, если примыкающий к водороду атом углерода соединен тройной связью с более электроотрицательным, чем углерод, азотом. Действительно, $H-C\equiv N$ в водном растворе проявляет слабокислотные свойства.

К числу типичных карбокислот с диссоциацией связи С—Н у sp^3-углерода относятся соединения, в которых этот атом углерода соединен с одним или несколькими *—R*-заместителями:

Строение центра карбокислотности	Классы соединений
$-C(=O)-\overset{\vert}{\underset{\vert}{C}}-H$	Альдегиды, кетоны, сложные эфиры
$O_2N-\overset{\vert}{\underset{\vert}{C}}-H$	Алифатические нитросоединения
$N\equiv C-\overset{\vert}{\underset{\vert}{C}}-H$	Алифатические нитрилы
$-S(=O)-\overset{\vert}{\underset{\vert}{C}}-H$	Сульфоксиды
$-S(=O)_2-\overset{\vert}{\underset{\vert}{C}}-H$	Сульфоны и т. д.

Более слабыми карбокислотами являются соединения, в которых связь С—Н непосредственно примыкает к ароматическому циклу или другой π-электронной системе, как, например, в метильной группе толуена.

Во всех этих соединениях сопряженные основания, называемые также *карбанионами*, стабилизированы вследствие полярного резонанса:

$$\left[-\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}-\overset{\vert}{\underset{\vert}{C}}:^- \leftrightarrow -\overset{O:^-}{\overset{\vert}{C}}=\overset{\vert}{C}-\right]; \quad \left[\begin{matrix}O\\ {}^-:O\end{matrix}\overset{+}{N}-\overset{\vert}{\underset{\vert}{C}}:^- \leftrightarrow \begin{matrix}{}^-:O\\ {}^-:O\end{matrix}\overset{+}{N}=\overset{\vert}{C}-\right]$$

$$\left[N\equiv C-\overset{\vert}{\underset{\vert}{C}}:^- \leftrightarrow {}^-:N=C=\overset{\vert}{C}-\right]; \quad \left[-\overset{O}{\overset{\Vert}{S}}-\overset{\vert}{\underset{\vert}{C}}:^- \leftrightarrow -\overset{O:^-}{\overset{\vert}{S}}=\overset{\vert}{C}-\right]$$

$$\left[C_6H_5-\ddot{C}H_2^- \longleftrightarrow {}^-:C_6H_5{=}CH_2 \longleftrightarrow C_6H_5{=}CH_2 \longleftrightarrow C_6H_5{=}CH_2 \right]$$

Диссоциация O—H-, N—H-, или S—H-кислот хотя и связана с преодолением некоторого активационного барьера, все же в большинстве случаев относится к числу очень быстрых реакций — равновесие достигается практически «мгновенно» независимо от того, длится полупериод превращения 10^{-8} или 10^{-10} *сек*.

Однако диссоциация многих карбокислот относится к реакциям, идущим с умеренной скоростью. Поэтому наряду с величиной рK_a важно знать также величину константы скорости и механизм диссоциации.

Диссоциация карбокислот, как и любая другая реакция между кислотой и основанием, является бимолекулярным нуклеофильным замещением у атома водорода, которое можно рассматривать как элементарную реакцию:

$$-\overset{|}{\underset{|}{C}}-H + :B \rightleftarrows \left[-\overset{|}{\underset{|}{C}}:^- \cdots H^+ \cdots :B\right] \rightleftarrows -\overset{|}{\underset{|}{C}}:^- \; BH^+$$

Скорость этой реакции определяется наряду со строением кислоты природой основания, к которому переходит протон и которое в данном случае выступает в роли нуклеофильного реагента, атакующего частично вакантную *s*-орбиталь кислотного атома водорода. Реакция идет тем быстрее, чем больше нуклеофильность атакующего основания. При этом нуклеофильность по отношению к водороду изменяется симбатно с основностью центра нуклеофильности.

Для карбокислот принято различать термодинамическую и кинетическую кислотность. Под первой подразумевается обычная величина рK_a, вторая же выражается через константу скорости диссоциации и даже в водном растворе характеризует не только карбокислоту, но также и основание, выступающее в качестве нуклеофила.

В общих чертах влияние электронных эффектов заместителей на термодинамическую и кинетическую кислотность карбокислот аналогична их влиянию в рассмотренных выше классах кислот: кислотность увеличивается под влиянием роста электроотрицательности и —*R*-характера заместителей. Однако в случае карбокислот влияние заместителей не исчерпывается указанными факторами. Дело в том, что при диссоциации карбокислоты происходит изменение состояния гибридизации углерода в реакционном центре во всех случаях, когда кислотные свойства карбокислоты усилены присутствием —*R*-заместителей. Строение карбанионов, получаемых в результате диссоциации хотя бы таких типичных карбокислот, как нитро- или карбонильные соединения, ближе к предельной структуре, в которой анионный заряд расположен на —*R*-заместителе и углеродный атом реакционного центра

связан с этим заместителем двойной связью, что соответствует sp^2-состоянию:

$$\overset{\displaystyle O:^-}{\overset{|}{-C}}=\underset{|}{C}-;\qquad \begin{matrix}^-:O\\ ^-:O\end{matrix}\!\!>\overset{+}{N}=\underset{|}{C}-$$

В результате как термодинамическая, так и кинетическая кислотность карбокислот чувствительны к влиянию стерического эффекта заместителей. Поскольку имеет место переход sp^3— sp^2, стерическая дестабилизация в сопряженной кислоте больше, чем в карбанионе или в активированном комплексе. Поэтому стерическое влияние заместителей способствует увеличению константы равновесия или скорости, повышая кислотность карбокислот.

Резонансное влияние —R-заместителей у реакционного центра проявляется в полной мере, если соблюдается условие копланарности. При наличии двух, а особенно трех —R-групп, их стерическое взаимодействие друг с другом нарушает копланарность в карбанионе (стерические препятствия сопряжению), противодействуя повышению кислотности. Этот эффект проявляется тем ярче, чем объемистее —R-группы, отсутствуя в случае таких линейных заместителей, как —C≡N. Этим объясняется, почему накопление у реакционного центра нитрогрупп и нитрильных групп дает неодинаковый эффект.

Значения рK_a некоторых типичных карбокислот

Кислота	рK_a	Кислота	рK_a
CH_4	40*	$(CH_3COO)_2CH—H$**	13,3
C_6H_6	37*	$CH_2(CN)_2$	11,2
$CH_2=CH_2$	36,5*	CH_3NO_2	10,2
$C_6H_5CH_2—H$**	35*	$(CH_3CO)_2CH—H$**	9,0
H—C≡C—H	25*	$CH_3\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{C}}HNO_2$**	5,1
CH_3CN	25*		
$CH_3SO_2CH_3$	23*		
CH_3COCH_3	20*	$CH_2(NO_2)_2$	3,6
(цикл) <H**, H	~15	$CH(NO_2)_3$	0,2
		$CH(CN)_3$	(~0)
		$(CH_3SO_2)_3C—H$**	(~0)
$CH_3COCCl_2—H$**	15		

* Косвенная оценка.
** Указан атом водорода в центре кислотности.

Диссоциация карбокислот представляет собой типичный пример общего основного катализа (см. раздел 1 главы XXIII), так как возникающие в роли нуклеофилов основания регенерируются, отдавая приобретенный протон в результате последующих быстрых кислотно-основных равновесий. При этом каждое основание отрывает от карбокислоты протон с характерной для этого основания (каталитической) константой скорости.

Следует отметить, что скорости диссоциации даже очень слабых карбокислот могут иметь важное практическое значение. Это связано с большой нуклеофильностью возникающих карбанионов, вследствие чего они могут взаимодействовать с электрофильными реагентами. Благодаря этому карбанионы представляют собой распространенный тип промежуточных продуктов, а диссоциация карбокислот — важную элементарную стадию более сложных брутто-процессов.

7. ТИПЫ ОРГАНИЧЕСКИХ ОСНОВАНИЙ И ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЗАВИСИМОСТИ ОСНОВНОСТИ ОТ СТРОЕНИЯ

В соответствии с определением понятия «основание» в молекуле органического соединения должна присутствовать электронная пара, способная к образованию ковалентной связи с протоном. В таком качестве могут выступать либо неподеленная электронная пара, либо пара, образующая π-связь. В нейтральных органических соединениях неподеленные электронные пары расположены у атомов элементов V—VII групп. Наибольшее практическое значение имеют соединения, у которых центры основности расположены у атомов азота, кислорода, фосфора, мышьяка и серы, реже — у атомов галогенов.

По сравнению со схемой Бренстеда взаимодействие некоторых оснований с кислотами происходит несколько более сложным образом — двухступенчато. В качестве простейшего примера можно привести азотную кислоту, которая в концентрированной серной кислоте проявляет основные свойства. Соответствующая кислотно-основная реакция идет по схеме:

$$O_2N{-}OH + H^+ \rightleftarrows \underset{\text{I}}{O_2N{-}OH_2^+} \rightleftarrows \underset{\text{II}}{NO_2^+} + H_2O$$

Обычная протонированная форма (сопряженная кислота) I нестабильна и распадается с образованием воды и нитроний-иона II (о сущности этой реакции см. стр. 290).

Соединения, взаимодействие которых с кислотами осуществляется по такой схеме, называются вторичными основаниями. Константа кислотно-основного равновесия имеет для HNO_3 следующее выражение:

$$K_a = \frac{a_{HNO_3}\, a_{H^+}}{a_{NO_2^+}\, a_{H_2O}}.$$

Как видно из этой формулы, в случае вторичных оснований кислотно-основное равновесие зависит не только от активности a_{H^+} протона в данной среде (ее кислотности), но и от активности a_{H_2O} воды.

Различают следующие типы органических оснований:

Центр протонирования (основности)	Тип основания	
—Ö—, =O:	Оксониевые основания	ониевые основания
—N̈—, =N̈—, ≡N:	Аммониевые основания	
—S̈—, =S:	Сульфониевые основания	
—P̈—	Фосфониевые основания	
—Äs—	Арсониевые основания	
π-Связь	π-Основания	
—ÖH	Вторичные основания	

При протонировании любого из ониевых оснований в качестве сопряженной кислоты образуется соответствующий ониевый катион. Основность этих оснований характеризуется константой K_a диссоциации сопряженной кислоты. Чем слабее кислота, тем сильнее основание.

В общем виде диссоциация ониевых ионов может быть представлена следующей схемой:

$$X-\overset{+}{E}-H \rightleftarrows X-E\!:+H^+$$

(из заместителей X, связанных с центром основности, чтобы не усложнять схему, изображен только один).

Эта схема отличается от схемы диссоциации нейтральных кислот только типом зарядности сопряженных кислоты и основания: кислота несет положительный заряд, а основание электронейтрально.

Неподеленная электронная пара у атома E связана тем прочнее, чем больше эффективный заряд ядра. Этим обусловливается увеличение стабильности сопряженного основания при увеличении атомного номера в пределах одного и того же периода, что приводит к понижению основности при переходе от аммониевых оснований к оксониевым (при стандартных X), а также от фосфониевых к сульфониевым, аналогично тому, как это имело место для анионов N—H- и O—H-кислот. Другими словами, как O—H-кислоты сильнее N—H-кислот, так и сопряженные кислоты оксониевых оснований сильнее сопряженных кислот аммониевых оснований.

Увеличение поляризуемости (объема) атома E стабилизирует сопряженное основание в результате уменьшения плотности отрицательного заряда. Это приводит к уменьшению основности сопряженного основания и увеличению кислотности сопряженной кислоты. Благодаря этому фосфониевые основания слабее соответствующих аммониевых, а сульфониевые слабее оксониевых.

Аналогичное соотношение соблюдается для галогенидов, также относящихся к числу ониевых оснований. Поскольку в ряду F,Cl,Br,I поляризуемость увеличивается, основность повышается в последовательности: R—I:<R—Br:<R—Cl:<R—F:.

С точки зрения влияния заместителей наиболее существенно их индукционное взаимодействие с положительно заряженным и, следовательно, очень электроотрицательным реакционным центром в сопряженной кислоте, а также резонансное взаимодействие $-R$-заместителей с реакционным центром, обладающим в исходном состоянии $+R$-характером. Поскольку эффективная электроотрицательность незаряженного реакционного центра в сопряженном основании существенно ниже, чем положительно заряженного в сопряженной кислоте, то индукционное взаимодействие заместителей с реакционным центром в сопряженном основании имеет подчиненное значение и для качественного описания несущественно.

Исходя из этой простой схемы можно заключить, что электроотрицательные заместители дестабилизируют сопряженную кислоту, тем самым увеличивая ее силу и понижая основность незаряженных ониевых оснований. $-R$-Заместители стабилизируют сопряженное основание, понижая ее основность и увеличивая силу сопряженной кислоты. В итоге получается та же картина, что и в случае электронейтральных кислот: увеличение эффективной электроотрицательности и $-R$-характера заместителей повышает силу сопряженных кислот и уменьшает основность ониевых оснований. В этом проявляется эквивалентность стабилизации конечного и дестабилизации исходного состояния, поскольку в случае электронейтральных кислот электроотрицательные заместители стабилизируют конечное, а в случае положительно заряженных сопряженных кислот ониевых оснований — дестабилизируют исходное состояние.

8. АММОНИЕВЫЕ И ФОСФОНИЕВЫЕ ОСНОВАНИЯ

К этой группе принадлежат наиболее типичные для органической химии аммониевые основания: первичные, вторичные и третичные амины.

Протонирование аммониевых и фосфониевых оснований идет по схеме:

$$-\overset{|}{\underset{|}{N}}{:} + H^+ \rightleftarrows -\overset{|}{\underset{|}{N}}{}^+-H$$

$$-\overset{|}{\underset{|}{P}}{:} + H^+ \rightleftarrows -\overset{|}{\underset{|}{P}}{}^+-H$$

Как уже говорилось, основность аммониевых или фосфониевых оснований тем ниже, чем больше электроотрицательность заместителей, связанных с атомом азота или фосфора. Введение же в качестве заместителей π-электронных систем или групп, обладающих $-R$-характером, приводит к скачкообразному падению основности. Следовательно, алкиламины и алкилфосфины более сильные основания, чем аммиак или PH_3. Ароматические амины или фосфины — существенно более слабее основания, чем алифатические, вследствие резонансной стабилизации сопряженного основания:

$C_6H_5-NH_2 \leftrightarrow {}^{-}:C_6H_5{=}\overset{+}{N}H_2 \leftrightarrow C_6H_5{=}\overset{+}{N}H_2 \leftrightarrow C_6H_5{=}\overset{+}{N}H_2$

Особенно слабыми основаниями являются амиды кислот, поскольку в них имеет место сильное полярное сопряжение:

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH_2 \leftrightarrow R-\overset{O:^-}{\overset{|}{C}}=\overset{+}{N}H_2$$

Пониженной основностью обладает также пиррол и его производные и аналоги, так как с образованием сопряженной кислоты исчезает ароматичность:

$$C_4H_4N^+H\,(\ominus) + H^+ \rightleftarrows C_4H_4N^+H_2$$

Азомы азота типа $>N:$, замещающие группы $>CH$ в ароматических циклах, участвуют в образовании ароматического цикла не за счет своей неподеленной электронной пары. Благодаря этому такие соединения являются сильными основаниями, чему способствует также делокализация положительного заряда в сопряженной кислоте в результате полярного резонанса:

$$C_5H_5N: + H^+ \rightleftarrows \left[C_5H_5N^+-H \leftrightarrow {}^{+}C_5H_5N-H \leftrightarrow {}^{+}C_5H_5N-H \leftrightarrow {}^{+}C_5H_5N-H\right]$$

пиридин ион пиридиния

Относительная основность первичных, вторичных и третичных аминов зависит не только от индукционного влияния алкильных заместителей. То же относится и к фосфинам аналогичного строения.

Дело в том, что в положительно заряженной сопряженной кислоте атомы водорода, примыкающие к атому азота или фосфора, обладают повышенной способностью к образованию водородных связей. Сопряженные кислоты аммиака, первичных, вторичных и третичных аминов присутствуют в водном растворе в виде специфически гидратированных катионов:

$$H_2\ddot{O}\cdots H-\overset{\overset{\ddot{O}H_2}{\vdots}}{\underset{\underset{\ddot{O}H_2}{\vdots}}{\overset{H}{\underset{H}{N^+}}}}-H\cdots :OH_2; \quad R-\overset{\overset{\ddot{O}H_2}{\vdots}}{\underset{\underset{\ddot{O}H_2}{\vdots}}{\overset{H}{\underset{H}{N^+}}}}-H\cdots :OH_2;$$

$$\begin{array}{c} OH_2 \\ \vdots \\ H \\ | \\ R-N^{+}-H\cdots :OH_2 \\ | \\ R \end{array};\qquad \begin{array}{c} R \\ | \\ R-N^{+}-H\cdots :OH_2 \\ | \\ R \end{array}$$

Водородные связи с молекулами воды содействуют стабилизации сопряженных кислот, тем самым повышая основность соответствующих аммониевых оснований. По мере последовательного замещения алкильными радикалами атомов водорода в аммиаке число водородных связей понижается с четырех до одного. Это сопровождается падением основности, в то время как индукционный эффект алкильных заместителей оказывает противоположное влияние. Если еще учесть усиление водородных связей с уменьшением их числа (т. е. чем меньше водородных связей на единицу положительного заряда), то становится понятным, почему при введении первого и второго алкила происходит увеличение основности,— изменение индукционного влияния действует сильнее, чем изменение числа водородных связей. Введение третьего алкила (метила) сопровождается падением основности, поскольку уменьшение числа водородных связей приобретает теперь решающее значение.

Аналогично может быть рассмотрена относительная основность PH_3, первичных, вторичных и третичных фосфинов.

Заместители влияют на pK_a анилиний-ионов, замещенных в ароматическом ядре, так же, как и в рассмотренных выше замещенных фенолах. В добавок к индукционному влиянию электроотрицательных заместителей основность замещенных анилинов понижается особенно сильно $-R$-заместителями в *о*- и *п*-положениях, поскольку соответствующие сопряженные основания подвержены дополнительной резонансной стабилизации вследствие полярного сопряжения между реакционным центром, обладающим $+R$-характером, и $-R$-заместителем

$$H_2N-C_6H_4-N^{+}(=O)-O^{-} \longleftrightarrow H_2\overset{+}{N}=C_6H_4=N^{+}(-O^{-})-O^{-}$$

Эти закономерности иллюстрируются следующими значениями pK_a для некоторых аммониевых оснований:

9 № 662

Основание	pK_a	Основание	pK_a
NH_3	9,21	$C_6H_5-NH_2$	4,58
CH_3NH_2	10,62	m-$NO_2C_6H_4-NH_2$	2,50
$(CH_3)_2NH$	10,71	$O_2N-C_6H_4-NH_2$	1,02
$(CH_3)_3N$	9,80	пиррол, протонированный по азоту (N^+-H)	−0,27
$(C_2H_5)_3N$	10,87		
$C_6H_5-CH_2-NH_2$	9,52		
$HO-CH_2CH_2NH_2$	9,50		

9. ОКСОНИЕВЫЕ ОСНОВАНИЯ. ОТКЛОНЕНИЯ ОТ БРЕНСТЕДОВСКОЙ СХЕМЫ КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

В соответствии с правилом влияния эффективного заряда ядра оксониевые основания существенно слабее аналогичных аммониевых оснований. Поэтому в разбавленных водных растворах кислот, кислотность которых еще может быть количественно отражена pH-шкалой, основные свойства подавляющего большинства из них — спиртов, альдегидов и кетонов, простых и сложных эфиров и др., обнаруживаются только такими методами, которые достаточно чувствительны для регистрации очень маленьких степеней протонизации. Главным из таких методов является изучение кислотнокаталитических реакций оксониевых оснований (см. гл. XXIV). Из сильных оксониевых оснований отметим γ-пирон и его замещенные, что связано с их ароматическим характером:

$$\left[\gamma\text{-пирон }(C=O) \longleftrightarrow \text{пирилий-4-олат }(O^-,\ O^+)\right] + H^+ \rightleftarrows \text{4-гидроксипирилий }(OH,\ O^+)$$

Влияние заместителей на основность оксониевых оснований X—Ö—X должно быть таким же, как и влияние на аммониевые основания. Однако в связи с тем, что протонирование большинства оксониевых оснований в достаточно разбавленных водных растворах кислот, по-видимому, не соответствует схеме Бренстеда для кислотно-основного взаимодействия, эта проблема требует особого рассмотрения.

Полная схема кислотно-основного взаимодействия с участием водородных кислот несколько сложнее, чем схема Бренстеда, на которой мы основывали все рассуждения о силе органических кислот и оснований. В действительности имеют место процессы, представленные следующими схемами:

$$A{-}H + :B \rightleftarrows A{-}H\cdots:B \rightleftarrows A:^{-}\cdots H{-}B^{+} \rightleftarrows A:^{-} + B{-}H^{+} \qquad (1)$$

$$B'{-}H^{+} + :B \rightleftarrows B'{-}H^{+}\cdots:B \rightleftarrows B':\cdots H{-}B^{+} \rightleftarrows B': + B{-}H^{+} \qquad (2)$$

$$A{-}H + :A'^{-} \rightleftarrows A{-}H\cdots:A'^{-} \rightleftarrows A:^{-}\cdots H{-}A' \rightleftarrows A:^{-} + A'{-}H \qquad (3)$$

Эти схемы взаимодействия между кислотами и основаниями разной зарядности отличаются от схемы Бренстеда наличием промежуточных комплексов, образованных за счет водородных связей. Часть этих комплексов обладает характером ионных пар. В сущности рассматриваемые комплексы соответствуют продуктам взаимодействия исходной или сопряженной с ней пары кислоты и основания в качестве обобщенных кислоты и основания согласно схеме Льюиса.

Схема Бренстеда отражает действительность только при условии, что концентрации промежуточных комплексов пренебрежимо малы. Однако это условие соблюдается далеко не во всех случаях. Строго говоря, для водных растворов кислот и оснований оно не соблюдается никогда, поскольку находящаяся в избытке вода, будучи одновременно кислотой и основанием, образует водородные связи с любыми центрами основности и кислотности, за исключением разве центров карбокислотности. Следовательно, в воде и подобных ей (по амфотерности) растворителях (спирты, карбоксильные кислоты, жидкий аммиак, первичные и вторичные амины) вообще исключено присутствие молекул или ионов свободных кислот и оснований. Вместо них присутствуют кислотно-основные комплексы типа $A{-}H\cdots:OH_2$, $B{-}H^{+}\cdots:OH_2$, $A:^{-}\cdots H{-}OH$ и $B:\cdots H{-}OH$, в свою очередь гидратированные водой. Эти комплексы можно отнести в область специфической сольватации, так как в кислотно-основном взаимодействии, согласно схеме Бренстеда, участвуют гидратированные (или, в общем случае, сольватированные) кислоты и основания. Суть дела от этого не меняется.

В соответствии со схемами 1—3 во взаимодействии протонных кислот с основаниями имеется существенный аспект, не отраженный схемой Бренстеда: наличие равновесия между двумя промежуточными комплексами, состоящими из исходной и конечной пары кислоты и основания. Это равновесие имеет характер внутрикомплексного перескока протона от одного центра основности к другому, при этом ковалентная и водородная связи с протоном меняются местами. Константа этого равновесия, будучи величиной безразмерной и совершенно «симметричной» относительно обоих оснований, конкурирующих за обладание протоном, должна быть наилучшей мерой истинной кислотности — основности в данной среде, если рассматривается схема (1), где один из комплексов является высокополярной ионной парой, и в некотором приближении безотносительно к среде, если кислотно-основное взаимодействие описывается схемами (2) или (3).

Это обстоятельство заставляет ввести некоторые коррективы в схему кислотно-основного равновесия, особенно в случае оксониевых оснований. При этом следует иметь в виду, что вода также относится к их числу.

В водном растворе схема (2) для незаряженного основания может быть представлена следующим образом:

$$H_3O^+ + :B \overset{K_\beta}{\rightleftarrows} H_2\overset{+}{O}{-}H\cdots:B \overset{K_a^0}{\rightleftarrows} H_2O:\cdots H{-}\overset{+}{B} \rightleftarrows H_2O + B{-}H^+ \qquad (4)$$

Значение pK_a имеет присваиваемый ему физический смысл лишь при условии, что второе из изображенных на схеме (4) равновесий практически полностью сдвинуто вправо. Только в этом случае формально определяемая величина K_a соответствует процессу диссоциации кислоты $B{-}H^+$, сопряженной с основанием B:. Если же это условие не выполнено, то вычисляемые из экспериментальных данных значения K_a могут иметь различное физическое содержание, в зависимости от того, концентрации каких из частиц: B: (фактически, конечно, B: $\cdots H_2O$), $H_2O{-}H^+\cdots:B$ или $H_2O\cdots H{-}B^+$ — могут быть определены. Поскольку разные методики не равноценны *, то и экспериментальные значения pK_a в ряде случаев резко отличаются друг от друга.

Положение среднего равновесия в схеме (4) характеризует относительные основности основания B: и воды: чем более оно сдвинуто вправо, тем более сильным основанием по сравнению с водой следует считать B:. Следовательно, величины pK_a, соответствующие схеме Бренстеда, могут быть непосредственно получены только для достаточно сильных оснований.

Первое равновесие в схеме (4) можно представить следующим образом:

$$H_2O{-}H^+\cdots:OH_2 + HO{-}H\cdots:B \rightleftarrows H_2O{-}H^+\cdots:B + HO{-}H\cdots:OH_2$$

Это равновесие характеризует силу основания B:, т. е. его способность вытеснить молекулу воды, связанную водородной связью с ионом H_3O^+, в результате чего образуется комплекс основания B: с ионом гидроксония, гидратированный водой. Если обозначить константу диссоциации этих комплексов через K_β и определить константу K_a^0, характеризующую среднее равновесие из схемы (4), через

$$K_a^0 = \frac{[H_2O{-}H^+\cdots:B]}{[H_2O:\cdots H{-}B^+]},$$

то величина $K_a = K_\beta K_a^0$.

Замещая в молекуле H_2O один или два атома водорода на другие группы, можно получить всевозможные оксониевые основания. Поскольку для H_2O в качестве основания величина $K_a^0 = 1$, то для всех оксониевых оснований, строение которых не способствует сильному росту основности, $K_a^0 \approx 1$ или даже существенно больше (для заме-

---

* Например, пользуясь спектрофотометрией в ультрафиолетовой и видимой области спектра, первые два типа частиц нельзя отличить друг от друга. При использовании кондуктометрической методики трудно отличимы друг от друга два последних типа частиц.

стителей, резко снижающих основность). При $K_з \gg 1$ кислотно-основное взаимодейсгвие основания В: с ионом гидроксония в значительной степени или практически полностью останавливается на стадии образования комплекса $H_2O—H^+ \cdots :B$, т. е. преимущественно или практически нацело сводится к первому равновесию в схеме (4). Как уже было сказано выше, не все традиционные экспериментальные методы позволяют отличать эти комплексы от непротонированного основания $B: \cdots H—OH$. Поэтому при использовании этих методов образование таких комплексов не регистрируется в качестве кислотно-основного взаимодействия. Кроме того, константа $K_з$ диссоциации этих комплексов имеет другое физическое содержание, чем K_a, вследствие чего всякое сопоставление величин K_a для одних оснований со значениями $K_з$ для других лишено какого бы то ни было смысла.

Таким образом, реальное поведение большинства кислородсодержащих соединений в качестве оснований в водном растворе не может быть описано в рамках простой схемы Бренстеда.

Большая чувствительность величин K_a оснований X—E: к изменению эффективной электроотрицательности заместителей X объясняется намного большей электроотрицательностью реакционного центра $E—H^+$ в сопряженной кислоте по сравнению с —E: в сопряженном основании; это обусловливает существенное изменение интенсивности индукционного взаимодействия в результате протонирования основания. В комплексах же типа $X—E: \cdots H_3O^+$ протон достаточно слабо связан с атомом E в центре основности, вследствие чего эффективная электроотрицательность реакционного центра изменяется в результате комплексообразования незначительно. Поэтому величина $pK_з$ слабо зависит от эффективной электроотрицательности заместителей X. Это относится и к $+R$-характеру центра основности —E:.

По причинам, только что рассмотренным, значение $pK_з$ очень слабо зависит от строения оксониевого основания. Для электронейтральных оснований с центром основности на кислороде $pK_з$ укладывается в пределах от —0,2 до —0,8. Из равенства $K_a = K_з K_a$ следует, что $K_a^\circ = K_a / K_з$. Следовательно, условие $K_a^\circ \geqslant 1$ выполняется, начиная от $K_a \approx 1$, что соответствует $pK_a \approx 0$. Особое поведение оксониевых оснований объясняется тем простым фактом, что для огромного большинства из них значение pK_a существенно меньше нуля.

Комплексы $>O: \cdots H_3O^+$ оксониевых оснований с ионами гидроксония устойчивы в кислых средах при условии, если равновесия

$$а)\ >O: \cdots H_3O^+ \rightleftarrows >\overset{+}{O}—H + H_2O$$

$$б)\ >O: \cdots H_3O^+ \rightleftarrows >O: + H_3O^+$$

сдвинуты влево. Это происходит при достаточно высоких активности воды и концентрации H_3O^+. При увеличении концентрации водного раствора сильной минеральной кислоты активность воды падает сначала медленно, а затем весьма резко. Концентрация ионов H_3O^+ при этом сначала возрастает, затем проходит через максимум и в области

концентраций, где мольная доля кислоты больше мольной доли воды, уменьшается, достигая нуля в безводной кислоте (например, H_2SO_4). Если оксониевое основание — достаточно сильное основание, то в концентрированных растворах кислот реализуется равновесие (а) и образуется классическая протонированная форма. Это справедливо для спиртов, простых и сложных эфиров, кетонов и альдегидов.

В случае же столь слабых оксониевых оснований, как нитросоединения, равновесие (б) сдвигается вправо при меньших концентрациях кислоты, чем это происходит для равновесия (а). Поэтому в концентрированных растворах минеральных кислот опять образуется свободное основание и только в очень сильнокислой среде (почти 100%-ная H_2SO_4, олеум, хлорсульфоновая кислота) реализуется схема Бренстеда для кислотно-основного равновесия:

$$\text{в)}\quad >\!O\!: + H_2SO_4 \rightleftarrows >\!\overset{+}{O}\!-\!H + HSO_4^-$$

Например, кислотно-основные равновесия с участием нитробензена могут быть изображены следующим образом:

$$C_6H_5-\overset{+}{N}\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow O\!:^-\end{smallmatrix} + H_3O^+ \rightleftarrows C_6H_5-\overset{+}{N}\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow O\!:^- \cdots H_3O^+\end{smallmatrix}$$

$$C_6H_5-N\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow O\!:^-\end{smallmatrix} + H^+ \rightleftarrows C_6H_5-\overset{+}{N}\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow O-H\end{smallmatrix}$$

По мере увеличения концентрации водной серной кислоты первое равновесие сначала сдвигается вправо, затем снова влево, и только когда концентрация H_2SO_4 приближается к 100%, начинает играть заметную роль второе равновесие.

10. π-ОСНОВАНИЯ

К наиболее типичным π-основаниям относятся алкены, полиены и алкины — т. е. соединения, содержащие двойные или тройные связи. Кроме того, π-основность присуща также ароматическим циклам.

Согласно существующим взглядам в случае присоединения протона к двойной связи сначала образуется так называемый π-комплекс I, в котором еще нет преимущественной связи между протоном и одним из атомов углерода у двойной связи. π-Комплекс может превратиться затем в так называемый σ-комплекс II:

$$-\underset{|}{C}=\underset{|}{C}- + H^+ \rightleftarrows \underset{\text{I}}{-\underset{|}{C}\overset{H^+}{\overset{\uparrow}{=}}\underset{|}{C}-} \rightleftarrows \underset{\text{II}}{-\overset{H}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}-\overset{+}{\underset{|}{C}}-} \text{ или } -\overset{H}{\overset{+}{\underset{|}{C}}}-C-$$

В большинстве случаев равновесное превращение σ-комплекса в исходное соединение с двойной связью не реализуется. Дело в том, что σ-комплекс π-основания в качестве сильной; положительно заряженной карбокислоты одновременно является ионом карбония. Большая

электрофильность ионов карбония часто приводит к необратимым вторичным процессам, нарушающим равновесие π-основания с сопряженной с ним кислотой.

Как видно из приведенной схемы, возможны два пути возникновения σ-комплекса, поскольку протон может присоединиться к любому из двух атомов углерода у двойной связи. Преимущественно возникает тот σ-комплекс (ион карбония), который более стабилизирован. Более подробно эта проблема будет рассмотрена в гл. XIX.

В случае ароматических соединений образование комплекса затруднено, так как при этом исчезает стабильная ароматическая электронная структура:

$$C_6H_6 + H^+ \rightleftarrows C_6H_7^+$$

π-Основность важна как первая ступень некоторых важных реакций электрофильного присоединения к кратным связям (см. гл. XIX).

11. ВТОРИЧНЫЕ ОСНОВАНИЯ

Взаимодействие органических вторичных оснований с кислотами идет по следующей схеме:

$$X-\overset{X'}{\underset{X''}{C}}-OH + H^+ \rightleftarrows X-\overset{X'}{\underset{X''}{C^+}} + H_2O$$

В качестве сопряженной кислоты здесь в равновесии с основанием находится не его протонированная форма, а положительно заряженный карбокатион, обычно именуемый *ионом карбония*. В связи с относительно низкой эффективной электроотрицательностью углерода концентрация положительного ионного заряда на нем энергетически невыгодна. Поэтому вторичная основность проявляется только в случае таких заместителей X, X′ и X″, которые способны оказать на ион карбония достаточно большое стабилизирующее влияние. Положительно заряженный атом углерода относится к числу очень сильных —*R*-заместителей. Следовательно, в качестве стабилизирующего фактора может выступать полярный резонанс между заместителями X, X′ и X″ и положительно заряженным атомом углерода. Такой резонанс достаточной интенсивности имеет место, если заместители относятся к π-электронным системам, в первую очередь — к ароматическим. Поэтому в качестве типичных вторичных оснований выступают трифенилкарбинол, продукты его замещения и аналогично построенные соединения с тремя ароматическими циклами у атома углерода, связанного с гидроксильной группой:

Введение электроотрицательных заместителей в фенильные остатки трифенилкарбинола приводит к понижению вторичной основности, так как это препятствует стабилизации иона карбония, противодействуя делокализации положительного заряда. Значительно повышают вторичную основность $+R$-заместители в *о*- и *п*- положениях:

трис-(*п*-Аминофенил)-метанол является столь сильным вторичным основанием, что уже в разбавленном водном растворе HCl практически нацело представлен в виде соли:

По своей сущности проявление вторичной основности сводится к комбинации двух кислотно-основных равновесий, одно из которых соответствует схеме Бренстеда (протонирование карбинола), а второе — схеме Льюиса (реакция между карбоний-ионом в качестве апротонной кислоты и водой в качестве основания).

12. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ОСНОВАНИЙ С АПРОТОННЫМИ КИСЛОТАМИ

Рассмотрим взаимодействие органических оснований различных типов с наиболее характерными неорганическими апротонными кислотами (BF_3 и другие соединения типа BX_3, безводные $AlCl_3$, $(RO)_3Al$, $ZnCl_2$, $FeCl_3$, SO_3, $AlBr_3$, катионы металлов Cu^+, Cu^{2+}, Ag^+ и др.) * . С формальной точки зрения, эти апротонные кислоты могут, так же как и протон, присоединяться к основаниям с образованием ковалентной (акцепторно-донорной) связи с центрами основности. Возникновение таких комплексов служит основой катализа различных реакций апротонными кислотами, так же как присоединение протона или образование комплекса за счет водородной связи с протонной кислотой является основой «обычного» кислотного катализа.

Образование комплекса апротонной кислоты с амфотерным основанием, центр основности которого связан с одним или несколькими атомами водорода, приводит благодаря приобретению положительного заряда атомом E в центре основности H—E: к возникновению сильной протонной кислоты. В качестве примера можно привести так называемые *ансольвокислоты*, возникающие, например, при реакции этилата алюминия с этанолом в среде абсолютного этанола:

$$(C_2H_5O)_3Al + C_2H_5OH \rightleftarrows (C_2H_5O)_3\overset{-}{Al} \leftarrow \underset{\displaystyle \underset{C_2H_5}{|}}{\overset{+}{O}} - H$$

Получающийся при этом комплекс, являясь протонной кислотой, обладает сильными кислотными свойствами и диссоциирован практически нацело, подобно сильным минеральным кислотам в водных растворах.

Апротонные кислоты способны к образованию различных комплексов путем присоединения к атому кислорода в простых эфирах и других соединениях, содержащих карбонильную группу (альдегиды, кетоны, сложные эфиры и др.). Примером может служить образование комплекса этилового эфира с трифтороробором:

$$(C_2H_5)_2O: + BF_3 \rightleftarrows (C_2H_5)_2\overset{+}{O} - \overset{-}{B}F_3$$

Существенное значение имеет способность апротонных кислот присоединяться к атомам галогенов в качестве центров основности в галогенидах:

$$R - Cl: + AlCl_3 \rightleftarrows -\overset{+}{Cl} \leftarrow \overset{-}{Al}Cl_3$$

$$C_6H_5 - Cl: + Cu^+ \rightleftarrows C_6H_5 - \overset{+}{Cl} - Cu$$

---

* Проявлять свойства апротонных кислот могут катионы, способные образовывать ковалентную связь с центром основности за счет его электронной пары. С этой точки зрения соли представляют собой электростатическую комбинацию из отрицательно заряженного основания и столь слабой положительно заряженной апротонной кислоты, что она не способна к образованию ковалентной связи с основанием. В действительности существует плавный переход от солей, в которых ковалентная связь между анионом и катионом практически отсутствует, например $[(C_2H_5)_4N]Cl$, до типичных для обобщенного кислотно-основного взаимодействия комплексов.

В случае присоединения апротонных кислот к π-основаниям образуются σ-комплексы, аналогичные ионам карбония:

$$-\underset{|}{C}=\underset{|}{C}- + AlCl_3 \rightleftarrows -\underset{|}{\overset{\overset{\overline{A}lCl_3}{|}}{C}}-\underset{|}{\overset{+}{C}}-$$

13. ЗАВИСИМОСТЬ КИСЛОТНОСТИ — ОСНОВНОСТИ ОТ СРЕДЫ

Многие реакции с участием органических соединений, представляющих практический или теоретический интерес, осуществляются не в водной среде. Поэтому для органической химии большое значение имеют закономерности кислотно-основного взаимодействия в неводных растворителях.

Так как подробное изложение проблемы влияния среды на кислотно-основное равновесие выходит за пределы тематики настоящего пособия, она рассматривается весьма схематично.

Основными свойствами растворителей, важными с точки зрения влияния среды, являются их полярность, обобщенные кислотность и основность.

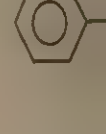
Исходя из этого все растворители можно подразделить на следующие классы:

1) инертные растворители с низкой диэлектрической постоянной, не обладающие ни кислотными, ни основными свойствами; к ним относятся в первую очередь алканы;

2) слабоосновные растворители с низкой диэлектрической постоянной, практически не обладающие кислотными свойствами; к ним относятся бензен и его алкилзамещенные, CCl_4, $CHCl_3$ и другие галогениды;

3) осно́вные растворители с низкой или средней диэлектрической постоянной, не обладающие кислотными свойствами; в эту группу входят третичные амины и простые эфиры, а также такие насыщенные гетероциклы типа циклических окисей, как тетрагидрофуран и 1,4-диоксан;

4) осно́вные растворители с высокой диэлектрической постоянной, не обладающие кислотными свойствами или являющиеся очень слабыми карбокислотами: ацетон, нитрометан, ацетонитрил, нитробензен, диметилсульфоксид, N,N-диметилформамид и др.— часто называются апротонными диполярными растворителями;



5) амфотерные растворители с относительно низкой диэлектрической постоянной: первичные и вторичные амины, уксусная и другие карбоксильные кислоты (за исключением муравьиной), *трет*-бутиловый спирт (триметилкарбинол), фенол и его алкилзамещенные и др.;

6) амфотерные растворители с высокой диэлектрической постоянной — вода, жидкий аммиак, 100%-ная H_2SO_4, формамид, муравьиная кислота, метанол, этанол, пропанол и др.

Рассмотрим, какие кислотно-основные процессы характерны для перечисленных классов растворителей.

1. *В инертных растворителях с низкой диэлектрической постоянной* проявление кислотности невозможно без добавления основания и, наоборот, основные свойства могут проявляться только при условии, если в растворе присутствует также кислота.

Если взаимодействующие кислота и основание достаточно слабы, образуется комплекс за счет водородной связи, и кислотно-основное взаимодействие характеризуется схемой:

$$A{-}H + :B \rightleftarrows A{-}H\cdots:B$$

Например:

$$C_6H_5{-}OH + :O(C_2H_5)_2 \rightleftarrows C_6H_5{-}O{-}H\cdots:O(C_2H_5)_2$$

В случае достаточно сильных кислоты и основания равновесие внутрикомплексного перескока протона сдвинуто вправо и кислотно-основное взаимодействие изображается схемой:

$$A{-}H + :B \rightleftarrows A:^-\cdots BH^+$$

Ионная пара мало растворима в инертном растворителе и происходит выпадение кристаллического осадка соответствующей соли

$$CH_3{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}O{-}H + :N(CH_3)_3 \rightleftarrows \left[CH_3{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}O:^-\cdot H\overset{+}{N}(CH_3)_3\right]\downarrow$$

Из сказанного следует вывод, что кристаллические соли могут быть получены только для тех пар кислота — основание, для которых равновесие

$$A{-}H\cdots:B \rightleftarrows A:^-\cdots H{-}B^+$$

сдвинуто вправо.

2. *В слабоосновных растворителях с низкой диэлектрической постоянной* кислотно-основные равновесия характеризуются теми же особенностями, что и в инертных растворителях. Кроме того, в слабоосновных растворителях возможно образование комплексов типа $A{-}H\cdots:S$, где $:S$ — молекула растворителя, т. е. имеет место специфическая нуклеофильная сольватация кислот.

3. *В основных растворителях с относительно низкой диэлектрической постоянной* кислоты подвержены существенной специфической сольватации, либо образуют ионные пары (соль) с молекулами растворителя. Примером могут служить карбоксильные кислоты, растворенные в третичном амине:

$$R-COOH = R_3'N: \rightleftarrows [R-COO^- \cdot R_3'\overset{+}{N}H]\downarrow$$

4. *В основных растворителях с высокой диэлектрической постоянной* кислоты специфически сольватированы. Диссоциация кислот и оснований в этих растворителях осуществляется по схеме:

$$а)\ A-H\cdots:S \rightleftarrows A^-:\cdots H-S^+ \rightleftarrows A:^- + H-S^+$$

$$б)\ B-H^+\cdots:S + A:^- \rightleftarrows B:\cdots H-S^+ + A:^- \rightleftarrows B: + \overset{+}{S}-H\cdots:A^- \rightleftarrows$$

$$\rightleftarrows B: + \overset{+}{S}-H\cdots:S + :A^-$$

В этих растворителях становится существенной диссоциация ионных пар. Следовательно, для кислот и оснований возможна диссоциация по схеме Бренстеда и для них могут быть определены соответствующие величины pK_a. Однако следует подчеркнуть, что анионы кислот при этом не стабилизированы за счет специфической сольватации. При диссоциации кислот эти анионы должны существовать в несвязанном виде, в то время как в случае аналогичной диссоциации сопряженных кислот BH^+ оснований B: свободный анион кислоты, служащей источником протонов, сопутствует как свободному основанию B:, так и сопряженной кислоте $B-H^+$. Анион $A:^-$ подвержен более интенсивной электрофильной специфической сольватации, чем нейтральное основание B:. Поэтому при переходе от водной среды к диполярному апротонному растворителю равновесие (а) на последней схеме значительно больше сдвинуто влево, чем равновесие (б). Отсюда следует, что в таком растворителе относительная кислотность по Бренстеду (K_a) электронейтральных кислот A—H заметно ниже, чем кислот типа $B-H^+$ (сопряженных кислот электронейтральных оснований B:).

Абсолютные значения K_a для кислот любого типа зарядности определяются в первую очередь основностью растворителя S по Бренстеду.

5. *В амфотерных растворителях* :SH *с относительно низкой диэлектрической постоянной* все кислоты и основания специфически сольватированы:

$$A-H\cdots:SH; \qquad \overset{+}{B}-H\cdots:SH$$
$$A:^-\cdots H-S; \qquad B:\cdots H-S$$

Вследствие низкой диэлектрической постоянной проявление кислотных свойств кислотами типа AH имеет тенденцию останавливаться на стадии образования ионных пар.

Ионные пары могут состоять как из специфически несольватированных, так и из сольватированных ионов:

$$A:^{-}\cdots H-\overset{+}{S}-H \quad \text{или} \quad A:^{-}\cdots H-S\cdot H-\overset{+}{S}-H\cdots :S-H$$

Одновременно может наблюдаться частичная диссоциация ионных пар.

Кондуктометрическая методика определения констант диссоциации кислот не дает возможности отличать ионные пары от неионизированных кислот, тогда как спектрофотометрия в ультрафиолетовой или видимой области спектра, как правило, не позволяет отличать ионные пары от свободных ионов. Поэтому в растворителях рассматриваемого класса значения pK_a, определенные этими методами, не совпадают. Это характерно вообще для всех случаев, когда степень диссоциации ионных пар мала.

Необходимо иметь в виду также наличие автопротолиза:

$$S-H\cdots :S-H \rightleftarrows \dot{S}:^{-}\cdots H-\overset{+}{S}-H \overset{+2HS}{\rightleftarrows} S:^{-}\cdots H-S+H-\overset{+}{S}-H\cdots :SH$$

6. В амфотерных растворителях с высокой диэлектрической постоянной кислотно-основные взаимодействия обладают теми же особенностями, что и в воде — в равновесии участвуют не ионные пары, а свободные ионы, специфически сольватированные, как и в случае предыдущего класса растворителей. Диссоциация кислот и оснований может быть изображена следующей схемой:

$$A-H\cdots :S-H+2S-H \rightleftarrows A:^{-}\cdots H-S+H\overset{+}{S}H\cdots :SH$$

$$\overset{+}{B}-H\cdots S-H+2S-H \rightleftarrows B:\cdots H-S+H-\overset{+}{S}-H\cdots :SH$$

Различие между высокополярными амфотерными и апротонными диполярными растворителями сводится к стабилизации первыми анионов кислот вследствие электрофильной специфической сольватации. Если принять в качестве стандартной среды водный раствор, то при переходе к другим высокополярным амфотерным растворителям относительная кислотность — основность меняется мало, хотя абсолютные значения сильно зависят от основности растворителя. Однако при переходе к апротонным диполярным растворителям (диметилсульфоксид, ацетонитрил) существенным оказывается отмеченное выше отсутствие стабилизации анионов кислот вследствие специфической сольватации. Это приводит при переходе от воды к апротонным диполярным растворителям к упомянутому скачкообразному увеличению относительной кислотности положительно заряженных кислот типа BH^{+} по сравнению с электронейтральными кислотами типа AH (табл. 55).

Наряду с этим специфическая сольватация сопряженных кислоты и основания оказывает также влияние на относительную силу органических кислот типа AH. Из уравнения (3), приведенного на стр. 230, следует, что величина $\rho^{*}(\rho)$ для диссоциации кислот типа X—E—H пропорциональна изменению эффективной электроотрицательности реакционного центра, т. е. разности $(\sigma^{*}_{E-H}-\sigma^{*}_{E:-})$.

Таблица 55

Значения pK_a и $\Delta pK_a = pK_a^0 - pK_a$ для некоторых электронейтральных кислот и оснований в воде, диметилсульфоксиде и ацетонитриле

Тип сопряженной кислоты и стандартная кислота	Сопряженная кислота	pK_a			ΔpK_a		
		H_2O	CH_3SOCH_3	CH_3CN	H_2O	CH_3SOCH_3	CH_3CN
AH CH_3COOH	CH_3COOH	4,8	12,6	22,3	0	0	0
	C_6H_5COOH	4,2	11,1	20,7	0,6	1,5	1,6
	3,5-$(O_2N)_2C_6H_3COOH$	2,8	7,4	16,9	2,0	5,2	5,4
AH C_6H_5OH	C_6H_5OH	10,0	16,4	27,2	0	0	0
	4-$O_2NC_6H_4OH$	7,2	11,0	20,7	2,8	5,4	6,5
	2,6-$(O_2N)_2C_6H_3OH$	3,6	4,9	16,5	6,4	11,5	10,7
	2,4,6-$(O_2N)_3C_6H_2OH$	0,7	−1,0	11,0	9,3	17,4	16,2
BH^+ $C_2H_5NH_3^+$	$C_2H_5NH_3^+$	10,6	11,0	18,4	0	0	0
	$C_6H_5NH_3^+$	4,6	3,6	10,6	6,4	6,9	8,2
	$C_5H_5NH^+$	5,2	3,4	12,3	5,8	7,1	6,1

Нуклеофильная сольватация центра кислотности $-E-H\cdots:SH$ приводит к частичному оттягиванию протона и, следовательно, к уменьшению электроотрицательности группы $-E-H$:

$$\sigma^{*}_{E-H\cdots:S} < \sigma^{*}_{E-H}$$

Электрофильная сольватация центра основности в анионе кислоты $(-E:^{-}\cdots H-S)$ приводит к частичной нейтрализации отрицательного заряда (делокализации его на молекулу растворителя), тем самым увеличивая эффективную электроотрицательность заместителя $E:^{-}$

$$\sigma^{*}_{E:^{-}\cdots H-S} > \sigma_{E:^{-}},$$

следовательно, всякая специфическая сольватация должна привести к уменьшению разности $\sigma^{*}_{E-H}-\sigma^{*}_{E:^{-}}$ и величины ρ^{*}. Другими словами, шкала pK_a для всевозможных кислот как бы «сжимается» под влиянием специфической сольватации. При этом определяющее значение имеет сольватация анионного центра. Поэтому при переходе от воды или подобных ей растворителей к основным растворителям с высокой диэлектрической постоянной (апротонным диполярным растворителям) происходит расширение шкалы pK_a. Это явление называется дифференцирующим действием соответствующих растворителей на силу кислот.

Что касается оснований типа В:, то электрофильная сольватация их центра основности оказывает довольно незначительное влияние на стабильность сопряженного основания и апротонные дипольные растворители не оказывают существенного дифференцирующего действия на силу таких оснований.

В табл. 55 приведены значения pK_a для некоторых электронейтральных кислот и оснований в воде, диметилсульфоксиде и ацетонитриле. Там же указаны соответствующие значения разности $\Delta pK_a = pK_a^0 - pK_a$, где pK_a и pK_a^0 относятся соответственно к данной и стандартной кислоте. Величина ΔpK_a тем больше, чем сильнее дифференцирующее действие данного растворителя.

Данные этой таблицы иллюстрируют дифференцирующее действие апротонных диполярных растворителей на силу электронейтральных кислот наряду с практическим отсутствием такого эффекта для электронейтральных оснований. Наглядно видно также смещение относительного положения шкал pK_a для кислот АН и оснований :В, вызванное указанной заменой растворителя. Например, в воде CH_3COOH является намного более сильной кислотой, чем $C_2H_5NH_3^+$, в то время как в диметилсульфоксиде и ацетонитриле, наоборот, $C_2H_5NH_3^+$ сильнее, чем CH_3COOH.

14. ПОНЯТИЕ О КИСЛОТНОСТИ И ОСНОВНОСТИ СРЕДЫ

Все рассуждения относительно кислотности и основности органических соединений, приведенные выше, относятся к разбавленным растворам кислот или оснований в различных чистых растворителях. С точки зрения качественной и количественной характеристики кислотности и основности органических соединений такой подход вполне оправдан. Однако практический интерес чаще всего представляют не сами значения pK_a или pK_b, а степень диссоциации (ионизации) кислот или оснований в тех

или иных конкретных условиях. Наиболее важным из этих условий является реакционная среда. Она может быть самой различной, например концентрированным раствором сильной минеральной кислоты или щелочи в воде, в каком-либо органическом растворителе или в смесях воды с органическими растворителями и т. д.

Для каждого нового растворителя потребуется собственная шкала величин рK_a кислот и оснований, что очень неудобно. Гораздо проще было бы пользоваться одной и той же шкалой значений рKа для всевозможных сред, вводя дополнительно только характеристики кислотности или основности для каждой конкретной среды.

Однако вследствие существования дифференцирующего действия растворителей такая задача представляется для общего случая невыполнимой, поскольку потребовался бы также учет степени сжатия или расширения шкалы рK_a величин. Поэтому лучше ограничиться сначала только средами с высокой диэлектрической постоянной, дифференцирующее действие которых различается незначительно. К их числу относятся более или менее концентрированные растворы сильных минеральных кислот и муравьиной кислоты в воде и низших спиртах, а также некоторые аналогичные системы, олеум различной коцентрации, смеси серной и хлорсульфоновой или фторсульфоновой кислот и т. д.

Рассмотрим только такие кислоты и основания, диссоциация которых в этих средах осуществляется согласно схеме Бренстеда.

Для величины K_a кислоты или основания в любой среде справедливы соотношения:

а) для кислот А:—Н

$$K_a=\frac{[A:^-]\,f_{A^-}}{[AH]\,f_{AH}}\,a_{H^+},$$

б) для оснований В

$$K_a=\frac{[B]\,f_B}{[BH^+]\,f_{BH^+}}\,a_{H^+},$$

где f_{A^-}, f_{AH}, f_B и f_{BH^+} — соответствующие коэффициенты активности, a_{H^+} — величина, которая может быть названа активностью протона. В то время как коэффициенты активности представляют собой комбинированную характеристику как растворенного соединения, так и среды, величина a_{H^+} является характеристикой только среды.

Поставленная выше задача может быть решена, если для какой-либо группы кислот или оснований отношение коэффициентов активности f_{A^-}/f_{AH} или f_B/f_{BH^+} не зависит от природы конкретной кислоты или основания, являясь характеристикой только данной среды (это условие известно под названием *постулата Гаммета*). Если оно соблюдено, то отношение коэффициентов активности можно объединять с активностью протона в общую сводную характеристику среды, именуемую *кислотностью*. Кислотность обозначают обычно символом h, причем индекс у h указывает на тип зарядности основания, для которого она применима. Отрицательный логарифм кислотности называется *функцией кислотности* и обозначается $H=-\lg h$ (с соответствующим индексом).

При рассмотрении сопряженных оснований распределение их по группам осуществляется по типам зарядности. Это объясняется тем, что для оснований разного типа зарядности отношения коэффициентов активности заведомо по-разному зависят от ионной силы раствора, которая в концентрированных растворах минеральных кислот значительна. Таким образом, можно определить две важнейшие функции кислотности:

$$H_0=a_{H^+}\frac{f_B}{f_{BH^+}};$$

$$H_-=a_{H^+}\frac{f_{A^-}}{f_{AH}}.$$

Между функциями кислотности, значениями pK_a и отношениями концентраций сопряженных основания и кислоты существуют очень простые соотношения

$$H_0 = pK_a + \lg \frac{[B]}{[BH]},$$

$$H_- = pK_a + \lg \frac{[A^-]}{[AH]},$$

позволяющие вычислить степень ионизации любой кислоты или основания, если известны pK_a и функция кислотности среды. Или, зная значение функции кислотности и измерив степень ионизации, можно вычислить значение pK_a. Аналогично, зная pK_a и измерив степень ионизации, можно вычислить значение функции кислотности.

Подчеркнем, что при этом речь идет о термодинамических значениях pK_a, стандартизированных к разбавленным водным растворам.

При переходе к разбавленным водным растворам как H_0, так и H_- становятся идентичными с pH среды. Поэтому их можно рассматривать как продолжение шкалы pH за пределы ее применимости при значениях меньше 0 (сильнокислые среды) и больше 14 (сильнощелочные среды).

Пользуясь различными шкалами функций кислотности, установили, что минеральные кислоты в чистом виде и их концентрированные растворы характеризуются чрезвычайно высокими значениями кислотности. Например, 100%-ная серная кислота имеет $H_0 = -11{,}7$, т. е. ее кислотность почти на 12 порядков выше, чем у среды с $H = 0$. Еще более кислыми средами являются олеум, хлорсульфоновая и фторсульфоновая кислоты. Существование столь кислых сред очень важно для протекания некоторых кислотнокаталитических реакций.

Ионизация вторичных оснований не может быть описана при помощи функции кислотности H_0, поскольку в этом случае существенную роль играет также активность воды. Поэтому для них принята особая функция кислотности:

$$H_R = -\lg a_{H^+} \frac{f_{R^+}}{f_{ROH}\, a_{H_2O}},$$

связанная с отношением концентрации карбоний-ионов и неионизированного основания зависимостью того же вида, как для «обычных» оснований:

$$H_R = pK_R + \lg \frac{[ROH]}{[R^+]}.$$

Однако перечисленных функций кислотности недостаточно, чтобы описывать ионизацию всех типов кислот и оснований. Важным оказывается не только тип зарядности сопряженного основания, но и другие структурные различия в пределах одного и того же типа зарядности. Поэтому приходится пользоваться несколькими различными функциями кислотности для оснований одного и того же типа зарядности, но принадлежащих к разным структурным классам: H_0 — для первичных аминов (замещенные анилины, $ArNH_2$) H_0''' — для третичных аминов (замещенные диметиланилины, $ArN(CH_3)_2$) H_A — для карбонамидов (замещенные бензамиды $ArCONH_2$).

Глава XIII

ПРОТОТРОПНЫЕ ТАУТОМЕРНЫЕ РАВНОВЕСИЯ

1. ПОНЯТИЕ О ТАУТОМЕРИИ

Под таутомерией понимается достаточно быстро устанавливающееся равновесие между изомерами, которые в обычных условиях не могут быть отделены друг от друга. Особенно распространена в органической химии так называемая *прототропная таутомерия*, при которой таутомерные изомеры отличаются друг от друга положением атома водорода

с одновременным перераспределением π-электронов. К ней относится *триадная прототропная таутомерия*, которая может быть представлена следующей схемой:

$$\mathrm{H-X-Y=Z} \overset{K_t}{\rightleftarrows} \mathrm{X=Y-Z-H}$$

(здесь K_t — константа таутомерного равновесия).

Термин «триадная» указывает, что участок молекулы, в котором при таутомерном перемещении атома водорода происходит перераспределение π-связей, состоит из трех атомов (X, Y и Z).

По существу, прототропная таутомерия соответствует положению, когда одному и тому же основанию благодаря наличию нескольких центров основности соответствует несколько сопряженных кислот. Классическим примером таутомерии является равновесие отрицательно заряженного основания с двумя электронейтральными сопряженными кислотами. Однако различные протонированные формы многокислотного основания и различные анионы неполностью диссоциированных многоосновных кислот также относятся друг к другу как таутомеры. Например:

$$\mathrm{H_3\overset{+}{N}-CH_2-C(CH_3)_2-NH_2 \rightleftarrows H_2N-CH_2-C(CH_3)_2-\overset{+}{N}H_3}$$

$$\mathrm{C_6H_3(CH_3)(COO:^-)(COOH)} \rightleftarrows \mathrm{C_6H_3(CH_3)(COOH)(COO:^-)}$$

Триадная прототропная таутомерия соответствует следующей уточненной схеме, на которой в квадратных скобках указано общее для обеих таутомерных кислот сопряженное основание (мезомерный анион):

$$\mathrm{H-X-Y=Z} \underset{K_{a_1}}{\overset{-\mathrm{H}^+}{\rightleftarrows}} [\mathrm{^-:X-Y=Z \leftrightarrow X=Y-Z:^-}] \underset{K_{a_2}}{\overset{+\mathrm{H}^+}{\rightleftarrows}} \mathrm{X=Y-Z-H}$$

Нетрудно показать, что константа таутомерного равновесия K_t равна отношению констант диссоциации K_{a_1} и K_{a_2} обеих таутомерных кислот:

$$K_t = \frac{K_{a_1}}{K_{a_2}} \text{ или } \mathrm{p}K = \mathrm{p}K_{a_1} - \mathrm{p}K_{a_2}.$$

Таким образом, проблемы прототропной таутомерии могут быть сведены к изучению соответствующих кислотно-основных равновесий. Легко вывести общее правило, согласно которому таутомерное равновесие всегда смещено в сторону преобладающего образования более слабой кислоты. Если кислотность таутомерных форм различается сильно, то более сильная таутомерная кислота присутствует в более слабой в качестве ничтожной примеси. Если же их кислотность сопоставима, то и таутомерные формы присутствуют в смеси в сопоставимых концентрациях.

Поскольку любая константа равновесия не зависит от специфики состояний, промежуточных между исходным и конечным, то и величина K_t не зависит от специфики общего для таутомерных форм сопряженного основания. Учитывая зависимость между энтропийной и энтальпийной составляющими свободной энергии реакции (см. стр. 227), можно сказать, что положение таутомерного равновесия определяется относительной стабильностью (энтальпией образования) таутомерных форм. Разность между энтальпиями образования таутомерных форм может быть вычислена исходя из обычной схемы расчета энтальпии образования (см. гл. VII). При этом следует помнить о необходимости учета внутримолекулярной водородной связи. Кроме того, специфическая сольватация обеих таутомерных форм молекулами среды может быть различна и зависит от растворителя. Поэтому величина K_t также зависит от растворителя.

Если таутомерные формы представляют собой кислоты типа O—H, N—H, S—H и др., т. е. кислоты, в которых атом водорода, перемещаемый в ходе таутомерного превращения, связан с гетероатомом, таутомерное равновесие, как правило, устанавливается очень быстро вследствие большой скорости диссоциации таких кислот. Если же одна из таутомерных форм является карбокислотой, то установление таутомерного равновесия может быть достаточно медленным процессом.

Ниже рассматриваются наиболее важные частные случаи прототропной таутомерии.

2. ТАУТОМЕРНЫЕ СИСТЕМЫ, БЫСТРО ДОСТИГАЮЩИЕ РАВНОВЕСИЯ

Одним из простейших примеров прототропной таутомерии является синильная кислота (формонитрил):

$$\underset{\text{нитрильная форма}}{H-C\equiv N:} \rightleftarrows \underset{\text{изонитрильная форма}}{^{-}:C\equiv \overset{+}{N}-H}$$

В индивидуальной жидкой синильной кислоте содержится около 0,5—1% изонитрильной формы.

Наиболее существенны следующие таутомерные системы.

1) *Амидоимидольная*, или *лактим-лактамная таутомерия*

$$\underset{\text{карбонамид}}{X-NH-\overset{X'}{\overset{|}{C}}=O} \rightleftarrows \underset{\text{имидол}}{X-N=\overset{X'}{\overset{|}{C}}-O-H}$$

Здесь X и X′ — заместители, которые могут иметь любую структуру.

Соединения с карбонамидной и имидольной группами в составе гетероцикла называются лактамами и лактимами, а соответствующая амидо-имидольная таутомерия — *лактим-лактамной таутомерией*:

Циклический лактам: кольцо из $(CH_2)_n$, $C=O$ и $N-H$ $\rightleftarrows$ циклический лактим: кольцо из $(CH_2)_n$, $C-OH$ и N (двойная связь C=N)

Поскольку карбонамидная форма как N—H-кислота значительно слабее имидольной формы в качестве O—H-кислоты, таутомерное равновесие практически полностью сдвинуто в сторону образования карбонамидной формы.

2) *Амино-иминная*, или *амидинная таутомерия*:

$$H-\underset{}{\overset{X}{\overset{|}{N}}}-\overset{X'}{\overset{|}{C}}=N-X'' \rightleftarrows X-N=\overset{X'}{\overset{|}{C}}-\overset{X''}{\overset{|}{N}}-H$$

Если X и X″ идентичны, $K_t = 1$, поскольку обе таутомерные формы в этом случае также идентичны. При $X \neq X''$ имеет место истинная таутомерия: обе формы отличаются друг от друга, присутствуя в сопоставимых концентрациях, если значение K_t в результате влияния заместителей X и X″ не слишком сильно отличается от единицы.

3) *Тион-тиольная таутомерия*:

$$H-S-\overset{X}{\overset{|}{C}}=O \rightleftarrows S=\overset{X}{\overset{|}{C}}-O-H$$

$$H-S-\overset{X}{\overset{|}{C}}=N-X' \rightleftarrows S=\overset{X}{\overset{|}{C}}-\overset{X'}{\overset{|}{N}}-H$$

$$H-S-\underset{X'}{\underset{|}{\overset{X}{\overset{|}{P}}}}=O \rightleftarrows S=\underset{X'}{\underset{|}{\overset{X}{\overset{|}{P}}}}-O-H$$

4) *Хиноксимная таутомерия* является примером гептадной прототропной таутомерии:

$$HO-C_6H_4-N=O \rightleftarrows O=C_6H_4=N-O-H$$

п-нитрозофенол монооксим *п*-бензохинона

За исключением синильной кислоты, все приведенные примеры относятся к типам таутомерии, когда в общем для обеих таутомерных форм сопряженном основании (мезомерном анионе) один центр основности представляет собой $+R$-группу, а другой $-R$-группу. Между ними возможен полярный резонанс либо в результате их непосредственного контакта, либо через π-электронную систему (из сопряженных положений):

$$X-\overset{-}{\ddot{N}}-\overset{X}{\overset{|}{C}}=O \leftrightarrow X-N=\overset{X}{\overset{|}{C}}-O:^-$$

$$^-:O-C_6H_4-N=O \leftrightarrow O=C_6H_4=N-O:^-$$

Вследствие этого заряд π-электронов перераспределяется таким образом, что в обеих таутомерных формах не появляются ионные заряды на атомах, выступающих в качестве центров основности в мезомерном анионе.

Если такое перераспределение заряда не происходит, то одна из таутомерных форм может быть представлена в виде молекулы, в которой имеются изолированные друг от друга электронейтральные центры основности типа В: и кислотности типа А—Н. Другая же таутомерная форма характеризуется наличием центров кислотности типа $B—H^+$ и основности типа $A:^-$, несущих соответственно положительный и отрицательный ионные заряды. Частицы, в которых присутствуют такие заряженные центры, называются *биполярными* ионами или *цвиттер-ионами*, а соответствующее таутомерное равновесие может быть представлено схемой:

$$\underset{\text{классическая структура}}{:B—R—A—H} \rightleftarrows \underset{\text{цвиттер-ион}}{H—\overset{+}{B}—R—A:^-}$$

В соответствии с приведенным выше общим правилом (см. стр. 274) более устойчивой является та форма, кислотность которой меньше. Поэтому можно легко судить о смещении равновесия в сторону классической структуры или цвиттер-иона, сопоставляя величины pK_a для сопряженных кислотно-основных пар:

$$B—R—A—H \underset{I}{\rightleftarrows} B—R—A:^- + H^+ \text{ и } ^-:A—R—\overset{+}{B}—H \underset{II}{\rightleftarrows} {}^-:A—R—B: + H^+$$

Для приближенной качественной оценки достаточно сопоставить значения pK_a для соответствующих модельных систем:

$$CH_3—AH \underset{III}{\rightleftarrows} CH_3—A:^- + H^+ \text{ и } CH_3—BH^+ \underset{IV}{\rightleftarrows} CH_3—B: + H^+$$

Если $pK_{a_I} > pK_{a_{II}}$ или $pK_{a_{III}} > pK_{a_{IV}}$, то более устойчивой и доминирующей является классическая структура. Если же $pK_{a_I} < pK_{a_{II}}$ или $pK_{a_{III}} < pK_{a_{IV}}$, то рассматриваемое таутомерное равновесие смещено в сторону образования цвиттер-ионов, и истинное строение подавляющего количества молекул не отвечает классической структуре, поскольку они находятся в форме цвиттер-ионов.

Как пример преобладания классической структуры можно привести аминоспирты, в молекулах которых имеются как гидроксильные, так и аминогруппы, например:

$$\underset{\text{2-аминоэтанол}}{H_2N—CH_2—CH_2—OH} \rightleftarrows \underset{\text{цвиттер-ион}}{H_3\overset{+}{N}—CH_2—CH_2—O:^-}$$

Для соответствующих модельных соединений мы имеем $pK_{a_{CH_3OH}} = 15{,}5$ и $pK_{a_{CH_3NH_2}} = 10{,}6$.

Следовательно, концентрация цвиттер-иона намного (на 5 порядков) меньше концентрации классической формы.

С другой стороны, для аминокислот, содержащих в молекуле как карбоксильные, так и аминогруппы, например:

$$H_2N-CH_2-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-OH \rightleftarrows H_3\overset{+}{N}-CH_2-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-O{:}^-$$

аминоуксусная кислота (глицин) — цвиттер-ион

pK_a модельных соединений имеют следующие значения: $pK_{a_{CH_3COOH}} = 4{,}76$ и $pK_{a_{CH_3NH_2}} = 10{,}6$.

Разность этих величин в более чем пять логарифмических единиц говорит о полном преобладании цвиттер-иона, вследствие чего классические структурные формулы не отражают реального состояния аминокислот, представленных практически полностью цвиттер-ионными формами.

3. ТАУТОМЕРИЯ КАРБОКИСЛОТ

Классическим примером триадной прототропной таутомерии является *кето-енольная таутомерия:*

$$H-\underset{\underset{\displaystyle X'}{|}}{\overset{\overset{\displaystyle X}{|}}{C}}-\overset{\overset{\displaystyle X''}{|}}{C}=O \qquad X-\overset{\overset{\displaystyle X'}{|}}{C}=\overset{\overset{\displaystyle X''}{|}}{C}-OH$$

Карбонильная форма как С—Н-кислота в общем случае слабее енольной формы в качестве О—Н-кислоты. Это означает, что при отсутствии особых факторов, стабилизирующих енольную форму, концентрация ее ничтожна и преобладает карбонильная форма.

Из факторов, стабилизирующих енольную форму, существенное значение имеют резонанс и внутримолекулярная водородная связь. И то и другое характерно для β-дикарбонильных соединений: β-дикетонов, β-кетокислот и соответствующих сложных эфиров:

$$X-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-\underset{\underset{\displaystyle X''}{|}}{CH}-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-X'$$

Для этих классов соединений характерна дополнительная стабилизация енольной формы вследствие как полярного резонанса, так и внутримолекулярной водородной связи:

$$X-\overset{\overset{\displaystyle O{:}\cdots H-O}{\|\qquad\quad |}}{C-\underset{\underset{\displaystyle X''}{|}}{C}=C}-X' \leftrightarrow X-\overset{\overset{\displaystyle O{:}^-\cdots H-O^+}{|\qquad\quad /\!/}}{C=\underset{\underset{\displaystyle X''}{|}}{C}-C}-X'$$

В результате концентрации енольной и карбонильной форм становятся сопоставимыми.

В качестве соединений, для которых намного стабильнее «енольная» форма, можно назвать фенолы, поскольку в этом случае образование карбонильной формы сопряжено с ликвидацией ароматического характера цикла:

$$\text{1,5-циклогексадиен-3-он} \rightleftarrows \text{фенол}$$

1,5-циклогексадиен-3-он фенол

По этой причине 1,5-гексадиен-3-он и другие аналогичные соединения в принципе недоступны для синтеза.

Другим примером таутомерии с участием карбокислот может служить система нитро — изонитро:

$$\mathrm{H{-}C(X)(X'){-}\overset{+}{N}(=O){-}O{:}^{-}} \rightleftarrows \mathrm{X{-}C(X'){=}\overset{+}{N}(OH){-}O{:}^{-}}$$

нитросоединение изонитросоединение, или аци-форма

И в этом случае таутомерное равновесие значительно сдвинуто в сторону образования карбокислоты — нитросоединения.

Как уже было сказано (см. стр. 275), установление таутомерных равновесий с участием карбокислот может протекать достаточно медленно, так как определяется скоростью диссоциации карбокислоты и присоединения протона к атому углерода соответствующего карбаниона. В то же время образование аци-формы (в случае карбонильных соединений — енольной формы) путем присоединения протона к атому кислорода карбаниона (в общем случае — к гетероатому) — процесс очень быстрый. В результате при добавлении кислоты к раствору, содержащему карбанионы, сначала быстро образуется неравновесное количество аци-формы *, которая затем медленно исчезает по мере установления таутомерного равновесия с нитро-формой.

В качестве примеров других типов карбокислот, способных к таутомерии, можно назвать следующие:

нитрозосоединения

$$\mathrm{H{-}C(X)(X'){-}N{=}O} \rightleftarrows \mathrm{C(X)(X'){=}N{-}OH}$$

алд- и кетимины

$$\mathrm{H{-}C(X)(X'){-}C(X''){=}NH} \rightleftarrows \mathrm{X{-}C(X'){=}C(X''){-}NH_2}$$

нитрилы

$$\mathrm{H{-}C(X)(X'){-}C{\equiv}N} \rightleftarrows \mathrm{X{-}C(X'){=}C{=}NH}$$

* Этим объясняется происхождение термина «псевдокислота». Аци-форма ведет себя как обычная кислота. Считалось, что карбокислота, сама не являясь «настоящей» кислотой, проявляет кислотные свойства благодаря способности давать *аци*-форму. С точки зрения современных представлений о кислотах и основаниях такой ход рассуждений не выдерживает критики.

ВАЖНЕЙШИЕ НУКЛЕОФИЛЫ, ЭЛЕКТРОФИЛЫ И СООТВЕТСТВУЮЩИЕ ИМ УХОДЯЩИЕ ГРУППЫ

1. ГЕТЕРОЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ КАК ПРОЦЕССЫ С УЧАСТИЕМ ОБОБЩЕННЫХ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ

Любая кислота может реагировать с любым из оснований, передавая последнему протон или образуя с ним комплекс присоединения за счет водородной связи. Это дает возможность легко получить всевозможные реакции между кислотами и основаниями, комбинируя попарно между собой кислоты и основания.

Такая точка зрения может быть распространена на другие гетеролитические реакции. В этом случае в качестве кислот выступают всевозможные электрофилы, в качестве оснований — нуклеофилы. Комбинируя их между собой попарно, можно получить любую конкретную бимолекулярную гетеролитическую реакцию.

Дополняя понятия об электрофилах и нуклеофилах представлениями об электроположительных и электроотрицательных уходящих группах, как об этом уже было сказано в разделе 3 главы XI, можно попытаться создать простую систему, охватывающую все гетеролитические реакции. В этой системе представлены следующие образования.

1) *Нуклеофилы* $Y:^{\Delta-}$. Электронная пара, ответственная за нуклеофильные свойства, изображена в этом обобщающем символе неподеленной, но она может участвовать в образовании π-связи. Как уже говорилось, каждое основание является одновременно и нуклеофилом.

2) *Электроотрицательные уходящие группы* —Y, *соответствующие нуклеофилам.*

3) *Электрофилы* $E^{\Delta+}$. Наличие полностью или частично свободной орбитали обозначено символом $\Delta+$.

4) *Электроположительные уходящие группы* E—, *соответствующие электрофилам.*

Приведенная классификация может служить основой для составления таблиц нуклеофилов, электрофилов и соответствующих им электроотрицательных и электроположительных уходящих групп. Проблема нуклеофильности и электрофильности может быть разбита на две составные части: вопрос о нуклеофильности или электрофильности типовых стандартов (стандартных заместителей у данного реакционного центра) и влияние заместителей на нуклеофильность или электрофильность в пределах данного типа с постоянным реакционным центром. Напомним, что с этой же точки зрения рассматривалась выше кислотность и основность органических соединений.

2. ВАЖНЕЙШИЕ НУКЛЕОФИЛЫ И СООТВЕТСТВУЮЩИЕ ИМ ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНЫЕ УХОДЯЩИЕ ГРУППЫ

Перечень наиболее важных нуклеофилов и соответствующих им электроотрицательных уходящих групп дан в табл. 56.

Под электроотрицательностью уходящей группы понимается не ее эффективная электроотрицательность, обусловливающая индукционное взаимодействие, а способность захватить с собой электронную пару при гетеролитическом разрыве ковалентной связи. Чем больше скорость разрыва такой связи при постоянстве электроположительной уходящей группы, тем больше активность электроотрицательной уходящей группы.

В первом приближении нуклеофильность нуклеофила и электроотрицательность соответствующей уходящей группы находятся в обратной (антибатной) зависимости: чем больше нуклеофильность, тем меньше электроотрицательность. В качественном аспекте такое соотношение понятно, поскольку нуклеофильность повышается при ослаблении связи со свободной электронной парой, а электроотрицательность увеличивается при усилении связи с этой же электронной парой, способствуя захвату электронной пары уходящей группой. При таком подходе напрашивается вывод, что нуклеофильность прямо пропорциональна, а электроотрицательность — обратно пропорциональна основности нуклеофила. Этот вывод получен путем подмены проблемы кинетики реакции между нуклеофилом и электрофилом и обратной ей гетеролитической диссоциации моделью равновесия с участием нуклеофила и электрофила в качестве обобщенных кислоты и основания. Кроме того, допускается, что обобщенная основность может быть отождествлена с основностью по Бренстеду.

В действительности вся проблема выглядит существенно сложнее и здесь уместно дать лишь несколько упрощенное представление о ней, достаточное для качественной ориентировки.

Согласно современным взглядам, существует две составляющие обобщенной кислотности и основности — «жесткая» и «мягкая». Для любой кислоты или основания жесткая и мягкая компоненты присутствуют в определенной пропорции. При преобладании первой мы имеем дело с жесткими кислотами и основаниями, при преобладании второй — с мягкими. Жесткие кислоты хорошо реагируют с жесткими основаниями, мягкие кислоты — с мягкими основаниями. Поэтому обобщенная основность, как и обобщенная кислотность, не может быть выражена одним числом, а является комбинацией двух компонент — жесткой и мягкой основностей. Эффективная обобщенная кислотность (основность) не постоянна, а зависит от природы (соотношения мягкости и жесткости) контрагента — основания или кислоты соответственно.

Под жесткостью обобщенной кислоты понимается ее способность присоединять основание без особой деформации (поляризации) его валентных электронных облаков. Под мягкостью подразумевают необходимость поляризации электронных облаков валентных электронов у центра основности для достижения максимальной энергии связи с основанием. В соответствии с этим жесткими основаниями считаются

Некоторые типовые нуклеофилы $Y:\Delta^-$ и соответствующие им уходящие группы Y—

№ п/п	$Y:\Delta^-$	Y—	№ п/п	$Y:\Delta^-$	Y—
1	$XX'X''C:^-$	$XX'X''C—$	17	$O_2N:^-$	$O_2N—$
2	$(X'')(X)C{=}C(X''')(X')$	$^+C(X'')(X)—C(X''')(X')—$	18	$\rangle N:_{ар}$	$\rangle N^+_{ар}—$
3	$X—C{=}C—X'$	$X—\overset{+}{C}—\overset{\vert}{C}—$	19	$XX'O:$	$XX'\overset{+}{O}—$
4	$X—\overset{+}{N}{\equiv}C:^-$	$X—\overset{+}{N}{\equiv}C—$	20	$X—O:^-$	$X—O—$
5	$N{\equiv}C:^-$	$N—C—$	21	$X—C(X'){=}O:$	$X—C(X'){=}\overset{+}{O}—$
6	$\rangle C_{ар}—X$	$(+)\rangle C_{ар}(X)—$	22	$F:^-$	$F—$
7	$X—C{\equiv}C:^-$	$X—C{\equiv}C—$	23	$Cl:^-$	$Cl—$
8	$O{=}C(X):^-$	$O{=}C(X)—$	24	$Br:^-$	$Br—$
9	$X'XX''N:$	$XX'X''\overset{+}{N}—$	25	$I:^-$	$I—$
10	$(X')(X)C{=}N:$, X'' у C	$(X')(X)C{=}N^+—$, X'' у C	26	$—F:$	$—\overset{+}{F}—$
11	$X'—N{=}N(X):$	$X'—N{=}N(X)^+—$	27	$—Cl:$	$—\overset{+}{Cl}—$
12	$X—C{\equiv}N:$	$X—C{\equiv}N^+—$	28	$—Br:$	$—\overset{+}{Br}—$
13	$N{\equiv}N:$	$N{\equiv}\overset{+}{N}—$	29	$—I:$	$—\overset{+}{I}—$
14	$XX'N:^-$	$XX'N—$	30	$XX'X''P:$	$XX'X''\overset{+}{P}—$
15	$^-C{\equiv}N:$	$^-C{\equiv}\overset{+}{N}—$	31	$X—S:^-$	$XS—$
16	$O{=}N:^-$	$O{=}N—$	32	$XX'S:$	$XX'\overset{+}{S}—$
			33	$X—C(X'){=}S:$	$X—C(X'){=}\overset{+}{S}—$
			34	$(H:^-)$ *	$H—$

* Гидридный ион, как и протон, в свободном виде в растворах не существует. Передача гидридного иона от донора (восстановителя) к акцептору (окислителю) называется гидридным переходом.

Примечание. 1. Здесь X, X′, X″ и т. д.— заместители. Знак : обозначает электронную пару, обусловливающую нуклеофильность, если она не участвует в образовании π-связи

$\rangle C^+_{ар}$ и $\rangle N_{ар}$ — атомы углерода и азота, входящие в состав ароматических циклов.

такие, реакционный центр которых слабо поляризуем, мягкие же обладают реакционным центром с высокой поляризуемостью.

Эталоном жесткой кислотности считается протон. Поэтому основность по Бренстеду характеризует жесткую компоненту обобщенной основности.

Перенося представления о жесткости и мягкости на нуклеофильность, можно различить в ней два компонента, один из которых определяется бренстедовской основностью нуклеофила, а другой — поляризуемостью его реакционного центра. В зависимости от характера электрофила, с которым реагирует данный нуклеофил, может преобладать влияние как жесткости, так и мягкости.

Поскольку активированное состояние для реакции гетеролитической диссоциации еще в достаточной степени напоминает исходное, то в некотором приближении можно допустить, что в процессе активации степень поляризации реакционного центра у электроотрицательной уходящей группы меняется сравнительно мало *.

Из этого следует, что электроотрицательность электроотрицательной уходящей группы действительно определяется в основном бренстедовской основностью соответствующего нуклеофила: электроотрицательность уходящей группы —Y тем больше, чем больше бренстедовская кислотность кислоты Y—H. Это простое правило соблюдается достаточно хорошо.

По убыванию поляризуемости реакционного центра важнейшие нуклеофилы располагаются в следующий ряд:

$$S^{2-} > CN^- > SO_3^{2-} \approx (CH_3)_3N \approx S_2O_3^{2-} \approx (CH_3)_2NH \approx SH^- \approx$$

$$\approx CH_3NH_2 > I^- > NH_3 \approx SCN^- \approx C_6H_5NH_2 > NO_2^- \geqslant OH^- \geqslant N_3^- \geqslant$$

$$\geqslant Br^- > C_6H_5O^- > Cl \approx C_5H_5N > CH_3COO^- > SO_4^{2-} > NO_3^- > H_2O > F^-$$

Электронное влияние заместителей на нуклеофильность аналогично их влиянию на основность тех же нуклеофилов при неизменности реакционного центра. Влияние заместителей на электроотрицательность уходящих групп —Y с неизменным реакционным центром (центром основности соответствующего нуклеофила) аналогично их влиянию на кислотность соответствующих кислот Y—H. Электроотрицательные и —*R*-заместители уменьшают нуклеофильность и увеличивают электроотрицательность уходящей группы. Кроме этого, объемистые заместители обусловливают появление стерических препятствий, уменьшающих нуклеофильность.

3. ВАЖНЕЙШИЕ ЭЛЕКТРОФИЛЫ И СООТВЕТСТВУЮЩИЕ ИМ ЭЛЕКТРОПОЛОЖИТЕЛЬНЫЕ УХОДЯЩИЕ ГРУППЫ

Наиболее важные типы электрофилов и соответствующих им электроположительных уходящих групп приведены в табл. 57.

---

* Другими словами, допускается, что основные изменения в степени поляризации осуществляются при достижении активированного состояния со стороны нуклеофила и электрофила в качестве исходных продуктов.

Таблица 57

Некоторые типовые электрофилы $E^{\Delta+}$ и соответствующие им электроположительные уходящие группы E—

№ п/п	$E^{\Delta+}$	E—
1	(H^+)	H—
2	$XX'X''C^+$	$XX'X''C$—
3	$(X'')(X)C{=}C(X''')(X')$	$^-$: $C(X'')(X''')$—$C(X)(X')$—
4	X—C≡CX′	$^-$: $C(X){=}C(X')$—
5	$X{-}C(X'){=}O$	$X{-}C(X')(-){-}O:^-$
6	$X{-}C(X'){=}N{-}X''$	$X{-}C(X')(-){-}\ddot{N}{-}X''$
7	$X{-}C(X'){=}S$	$X{-}C(X')(-){-}S:^-$
8	X—C≡N	$X{-}C(-){=}N^-$
9	O=C=O	$O{=}C(-){-}O:^-$
10	S=C=S	$S{=}C(-){-}S:^-$
11	$\rangle C_{ар}$	$\rangle C_{ар}$—
12	X—N=O	$X{-}N(-){-}O:^-$
13	$X{-}S(=O)_2^+$	$X{-}S(=O)_2$—
14	$X{-}P(=O)(X')^+$	$X{-}P(O)(X')$—
15	$XX'X''B$	$XX'X''\bar{B}$—
16	$XX'X''Al$	$XX'X''\overline{Al}$—
17	$XX'Zn$	$XX'\overline{Zn}$—
18	$Na^+(K^+, Li^+)$	Na—(K—, Li—)
19	$X{-}Mg^+$	X—Mg—

№ п/п	$E^{\Delta+}$	E—
20	X—Zn^+	X—Zn—
21	X—Hg^+	X—Hg—
22	—Cl *	—Cl —
23	—Br *	—Br^-—
24	—I *	—I^-—

* —Cl, —Br и —I являются центрами электрофильности, благодаря наличию вакантных *d*-орбиталей.

При сопоставлении электрофильности с электроположительностью соответствующей уходящей группы можно руководствоваться правилом, согласно которому увеличение первой сопряжено с уменьшением второй. Однако при этом следует иметь в виду сказанное в предыдущем разделе о жесткости и мягкости обобщенных кислот.

В пределах данного типа электроотрицательные заместители увеличивают электрофильность и уменьшают электроположительность уходящих групп. Заместители типа $+R$ уменьшают электрофильность и увеличивают электроположительность уходящей группы.

4. РЕАГЕНТЫ, СОСТОЯЩИЕ ИЗ ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОЙ И ЭЛЕКТРОПОЛОЖИТЕЛЬНОЙ УХОДЯЩИХ ГРУПП, СОЕДИНЕННЫХ ДРУГ С ДРУГОМ

Большое значение в органической химии имеют соединения (субстраты) типа E—Y, состоящие из электроотрицательной и электроположительной уходящих групп, непосредственно связанных друг с другом. Такие соединения способны к спонтанной гетеролитической диссоциации:

$$E-Y \rightleftarrows E^{\Delta+} + Y{:}^{\Delta-}$$

Возникающие электрофил $E^{\Delta+}$ и нуклеофил $Y{:}^{\Delta-}$ могут участвовать в дальнейших гетеролитических реакциях, в том числе и в рекомбинации с образованием исходного соединения. Однако такая рекомбинация становится мало вероятной, если в реакционной среде присутствует нуклеофил $Y{:}'^{\Delta-}$ более активный, чем тот ($Y{:}^{\Delta-}$), который образовался за счет электроотрицательной уходящей группы исходного реагента. В таком случае конечный результат гетеролитической диссоциации с последующим соединением $E^{\Delta+}$ с нуклеофилом $Y{:}'^{\Delta-}$ из реакционной среды идентичен результату нуклеофильного замещения:

$$Y{:}'^{\Delta-} + E^{\Delta+} \longrightarrow E-Y'$$

По аналогии с приведенной схемой можно представить диссоциацию субстрата E—Y с очень электроположительной группой E— в при-

сутствии активного электрофила $E'^{\Delta+}$:

$$E'^{\Delta+} + Y:^{-} \longrightarrow E'-Y$$

В соответствии с правилом обратной зависимости между нуклеофильностью и электроотрицательностью соответствующей уходящей группы соединение E—Y (или E′—Y) может оказаться при данных условиях стабильным (диссоциирующим очень медленно) конечным продуктом реакции.

В результате наличия остаточной электрофильности и нуклеофильности у соответствующих центров в реагенте типа E—Y (см. разд. 3, гл. XI) эти центры могут служить субстратами прямого нуклеофильного и электрофильного замещения:

$$Y:'^{\Delta-} + E-Y \longrightarrow E-Y' + Y:^{\Delta-}$$
$$E'^{\Delta+} + E-Y \longrightarrow E'-Y + E^{\Delta+}$$

Особое положение возникает при комбинации центра электрофильности у кратной связи с примыкающей к нему в качестве заместителя электроотрицательной уходящей группой —Y. При взаимодействии такого электрофила с нуклеофилом $Y:'^{\Delta-}$ образуется соединение типа Y—E—Y′, характеризующееся наличием двух электроотрицательных уходящих групп и соответственно двумя параллельными путями гетеролитической диссоциации. Если группа —Y′, возникшая из атакующего нуклеофила, более инертна, чем присутствующая в субстрате E—Y группа —Y, то более вероятен путь диссоциации с удалением —Y. Поэтому рекомбинация нуклеофила с таким электрофилом в совокупности с последующей гетеролитической диссоциацией приводит к такому же конечному результату, как и соответствующее прямое нуклеофильное замещение.

Иллюстрацией к сказанному может служить пример с карбонильной группой в качестве электрофильного центра (№ 5 из табл. 57), если один из заместителей относится к числу электроотрицательных уходящих групп:

$$X-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-Y + Y:'^{\Delta-} \longrightarrow X-\underset{\underset{\displaystyle Y}{|}}{\overset{\overset{\displaystyle O:^{-}}{|}}{C}}-Y' \longrightarrow X-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-Y' + Y:^{\Delta-}$$

Особо следует подчеркнуть, что все органические и неорганические водородные кислоты относятся к соединениям типа E—Y, в которых электроположительной уходящей группой является атом водорода.

5. ПРИМЕРЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ТАБЛИЦ 56 И 57

В последующих главах будут более подробно рассмотрены наиболее важные типы гетеролитических реакций. Все эти процессы, а также ряд других могут быть представлены с использованием данных из табл. 56 и 57 и общих схем гетеролитических реакций, приведенных выше.

Рассмотрим несколько примеров:

а) $(C_6H_5)_3C^+ + {}^-{:}CH_2-NO_2 \rightleftarrows (C_6H_5)_3C-CH_2-NO_2$

$E^{\Delta+}$ — № 2, табл. 57, $X = X' = X'' = C_6H_5$

$Y{:}^{\Delta-}$ — № 1, табл. 56, $X = X' = H;\ X'' = NO_2$

$E \mid Y$

Это частный случай конденсации иона карбония с карбанионом.

б) $CH_3-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}=O + {:}NH(CH_3)_2 \longrightarrow$

$E^{\Delta+}$ — № 5, табл. 57, $X = X' = CH_3$

$Y{:}^{\Delta-}$ — № 9, табл. 56, $X = H;\ X' = X'' = CH_3$

$$\longrightarrow (CH_3)_2\overset{O:^-}{\overset{|}{C}}-\overset{+}{N}H(CH_3)_2 \rightleftarrows (CH_3)_2-\overset{OH}{\overset{|}{C}}-N(CH_3)_2$$

($E - Y$; таутомерное равновесие)

в) $CH_3-\underset{O}{\overset{O}{\overset{\|}{\underset{\|}{S}}}}-O-C_6H_5 + CH_3O{:}^- \longrightarrow$

$E \mid Y$; $Y{:}^{\Delta-}$

№ 13, табл. 57, $X = CH_3$; № 20, табл. 56, $X = C_6H_5$; № 20, табл. 56, $X = CH_3$

$$\longrightarrow CH_3-\underset{O}{\overset{O}{\overset{\|}{\underset{\|}{S}}}}-OCH_3 + C_6H_5-O{:}^-$$

$E \mid Y'$; $Y{:}^-$

Глава XV
ГЕТЕРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ

1. ЛИМИТИРУЮЩАЯ СТАДИЯ РЕАКЦИЙ ТИПА S_N1

Одним из известнейших типов органических реакций является нуклеофильное замещение первого порядка, обычно обозначаемое сокращенным символом S_N1*. Реакции типа S_N1 представляют собой брутто-процессы, состоящие из следующих двух элементарных стадий:

1) $E-Y \longrightarrow E^{\Delta+} + Y{:}^{\Delta-}$ (медленная)

2) $E^{\Delta+} + Y{:}'^{\Delta-} \longrightarrow E-Y'$ (быстрая)

---

* Первые буквы английского Substitution Nucleophilic.

Первая стадия — гетеролитическая диссоциация нейтральной молекулы и, так как скорость ее невелика, она определяет скорость всего брутто-процесса. Кроме того, поскольку эта стадия мономолекулярна, то и вся брутто-реакция подчиняется кинетическому уравнению первого порядка.

Вторая, более быстрая стадия сводится к соединению $E^{\Delta+}$ с каким-либо нуклеофилом $Y:'^{\Delta-}$. В этом разделе рассматривается только первая стадия.

К гетеролитической диссоциации способны любые соединения типа E—Y. Однако во многих случаях эта способность не имеет практического значения. Дело в том, что с реакциями типа S_N1 всегда конкурирует бимолекулярное (прямое) нуклеофильное замещение (см. гл. XVII). Поэтому гетеролитическая диссоциация нейтральных молекул будет рассматриваться с точки зрения конкурентоспособности этой реакции.

Среди электроположительных уходящих групп в табл. 57 имеется ограниченное число электронейтральных. Последние можно классифицировать в свою очередь, исходя из природы первого атома, в качестве которого могут выступать, кроме уже упомянутого водорода, атомы углерода, серы или какого-нибудь металла. Гетеролиз металлорганических соединений не имеет существенного значения, поскольку он обычно подавлен конкурирующим электрофильным замещением (см. разд. 1 и 2, гл. XVIII). Остаются группы E —с углеродом или серой в качестве первого атома, причем практическое значение первых существенно больше, чем вторых. Из этого можно сделать вывод, что лимитирующая стадия типа S_N1 особенно характерна для таких электронейтральных соединений, в которых электроотрицательная уходящая группа —Y связана с атомом углерода в первом валентном состоянии (sp^3).

Из электроотрицательных уходящих групп —Y важны в первую очередь галогены и группы типа X—O— или X—S—, в которых заместитель X имеет достаточно выраженный $-R$-характер*, например:

$$\mathrm{R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{\underset{\underset{\displaystyle O}{|}}{S}}-O-},\quad \mathrm{R-O-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{\underset{\underset{\displaystyle O}{\|}}{S}}-O-},\quad \mathrm{N{\equiv}C-O-},\quad \mathrm{O_2N-O-},\quad \mathrm{N{\equiv}C-S-}\quad \text{и т. д.}$$

В результате гетеролиза таких соединений возникает нуклеофил $Y:^{\Delta-}$, соответствующий уходящей группе —Y, и уже встречавшийся выше ион карбония:

$$\mathrm{X-\overset{\overset{\displaystyle X'}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle X''}{|}}{C}}-Y \longrightarrow X-\overset{\overset{\displaystyle X'}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle X''}{|}}{C^{+}}} + Y:^{-}}$$

Одновременно с приобретением положительного заряда атом углерода, входящий в состав реакционного центра, изменяет свое валент-

* Негалогенные электроотрицательные уходящие группы называются иногда, особенно в более ранней литературе, псевдогалогенами.

ное состояние от sp^3 и до sp^2, вследствие чего тетраэдрическая конфигурация превращается в плоскую. Если этот атом углерода был в исходном состоянии асимметричным, то диссоциация сопровождается потерей соответствующей пространственной конфигурации (D или L), поскольку углеродный атом в состоянии sp^2 не может обладать асимметрией. Следовательно, если оптическая активность исходного соединения обусловлена асимметрией атома углерода, связанного с группой —Y, то в результате этой реакции оптическая активность исчезает — происходит рацемизация.

Строение активированного комплекса должно быть промежуточным между исходным соединением и ионной парой, состоящей из иона карбония и аниона $Y:^-$

$$X-\overset{\displaystyle X'}{\underset{\displaystyle X''}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}\cdot\cdot\cdot\cdot:Y^-$$

Поэтому все факторы, стабилизирующие ионы карбония и $Y:^-$, должны оказывать стабилизирующее влияние и на активированное состояние, тем самым повышая скорость гетеролитической диссоциации.

Более полная схема механизма реакции следующая:

$$X-\overset{\displaystyle X'}{\underset{\displaystyle X''}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-Y \rightleftarrows \underset{\text{ионная пара}}{X-\overset{\displaystyle X'}{\underset{\displaystyle X''}{\overset{|}{\underset{|}{C^+}}}}\cdot\cdot\cdot:Y^-} \rightleftarrows X-\overset{\displaystyle X'}{\underset{\displaystyle X''}{\overset{|}{\underset{|}{C^+}}}}+Y:^-$$

Равновесие всего процесса смещено в подавляющем большинстве случаев влево, что обусловлено большой нестабильностью простейших ионов карбония. Вследствие этого само существование гетеролитической диссоциации можно обнаружить только в результате вторичных процессов, происходящих с участием ионов карбония. Отмеченная выше вторая стадия реакции типа S_N1 — один из возможных, но не единственный среди таких процессов.

В зависимости от условий вторичные процессы могут происходить с участием ионов карбония либо в свободном (диссоциированном) состоянии, либо входящих в состав ионных пар. В последнем случае может оказаться очень трудной проблемой установление экспериментальных критериев, которые позволили бы надежно различать процесс типа S_N1 от прямого бимолекулярного нуклеофильного замещения.

На самом деле, если вторичный процесс, идущий с участием иона карбония, связанного в ионной паре, медленнее, чем реакции диссоциации и рекомбинации ионной пары, то наблюдаемый порядок брутто-процесса равен двум, а эффективная константа скорости k второго порядка равна $k=Kk_0$, где K — константа равновесия образования ионных пар, а k_0— константа скорости бимолекулярного вторичного процесса.

Согласно такой схеме, к реакциям типа S_N1 относятся реакции, в которых скорость вторичного процесса больше скорости гетеролити-

ческой диссоциации, а наблюдаемое бимолекулярное нуклеофильное замещение соответствует частному случаю, когда более медленной стадией является вторичный процесс. Участие в реакции свободных ионов карбония еще более усложняет схему реакции.

Таким образом, второй порядок реакции еще не говорит об отсутствии гетеролитической диссоциации в качестве первой стадии брутто-процесса.

2. ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ РЕАГЕНТА (СУБСТРАТА) НА ГЕТЕРОЛИТИЧЕСКУЮ ДИССОЦИАЦИЮ

Соединения типа E—Y часто именуются субстратами в отличие от реагентов — нуклеофилов и электрофилов.

Строение субстрата оказывает большое влияние на скорость и равновесие гетеролитической диссоциации. Определяющим фактором является стабильность продуктов реакции: иона карбония и нуклеофила, соответствующего уходящей группе —Y. Чем стабильнее эти образования, тем больше скорость диссоциации и тем больше равновесие диссоциации сдвинуто вправо.

Влияние природы и строения уходящей группы фактически уже было разобрано выше, поскольку сила кислоты Y—H тем больше, чем стабильнее основание $Y:^-$.

О структурных факторах, влияющих на стабильность ионов карбония, уже шла речь в связи с вторичной основностью (см. разд. 11. гл. XII). Заметим, что вторичная основность может рассматриваться как равновесная гетеролитическая диссоциация сопряженных кислот обычных оксониевых оснований ($—Y = —OH_2^+$).

При сопоставлении скоростей гетеролитической диссоциации существенны относительные стабильности и таких ионов карбония, которые могут существовать только в ничтожных равновесных концентрациях. Поскольку стабилизация ионов карбония связана со степенью делокализации положительного заряда карбониевого центра, то ей способствует уменьшение эффективных электроотрицательностей заместителей (отрицательный знак у ρ^*), связанных с карбониевым (положительно заряженным) атомом углерода, так же влияют $+R$-характер этих заместителей и гиперконъюгация. Поэтому в приведенном ряду соединений скорость гетеролиза увеличивается в последовательности:

$$\underset{0}{CH_3}—Y < \underset{3}{CH_3CH_2}—Y < \underset{6}{(CH_3)_2CH}—Y < \underset{9}{(CH_3)_3C}—Y$$

Цифры под формулами указывают на количество связей C—H, принимающих участие в гиперконъюгации с положительно заряженным углеродным атомом в качестве — R-группы.

Наличие электроотрицательных заместителей уменьшает скорость гетеролиза тем больше, чем ближе они расположены к уходящей группе — Y.

Как уже говорилось при рассмотрении вторичной основности, ионы карбония значительно стабилизируются π-электронными системами,

в том числе и ароматическими заместителями, непосредственно соединенными с карбониевым углеродом, хотя эти заместители и более электроотрицательны, чем алкильные. Поэтому в приведенном ряду соединений скорость гетеролиза увеличивается в последовательности:

$$CH_3{-}Y < C_6H_5{-}CH_2{-}Y < (C_6H_5)_2CH{-}Y < (C_6H_5)_3C{-}Y$$

Введение заместителей типа $+R$ в сопряженные положения приводит к дополнительному повышению скорости гетеролиза. Этим обусловлена нестабильность следующих соединений:

$$CH_3O{-}C_6H_4{-}C(CH_3)_2{-}Cl, \qquad (H_2N{-}C_6H_4{-})_3CCl$$

Помещая соединения с $+R$-заместителями в *п*-положении, такие как трифенилхлорметан и его производные, в свободную от нуклеофилов среду, в которой исключаются дальнейшие превращения ионов карбония, можно наблюдать равновесную гетеролитическую диссоциацию, заметно смещенную в сторону образования ионов карбония или соответствующих ионных пар.

Особенно благоприятствуют гетеролизу $+R$-заместители, непосредственно соединенные с реакционным центром. Свободная электронная пара $+R$-заместителя в таких соединениях может рассматриваться в качестве фактора, «выталкивающего» электроотрицательную уходящую группу, что в приведенных ниже схемах отражено изогнутыми стрелками «динамических электронных смещений»:

$$R{-}\ddot{O}{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}Y \longrightarrow R{-}O^{+}{=}\overset{|}{\underset{|}{C}} + Y{:}^{-}$$

$$H_2\ddot{N}{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}Y \longrightarrow H_2\overset{+}{N}{=}\overset{|}{\underset{|}{C}} + Y{:}^{-}$$

Кроме рассмотренных выше, имеется еще один электронный эффект, присущий заместителям в реакциях гетеролитической диссоциации: внутримолекулярное нуклеофильное содействие. Оно заключается в дополнительной стабилизации возникающего иона карбония вследствие присутствия в молекуле центра нуклеофильности, не сопряженного с реакционным центром:

$$-\overset{Br}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-Y \longrightarrow -\underset{|}{C}-C^{+}\cdots :Y^{-} \quad (\text{Br: мостиковый})$$

$$CH_2-C(=O)OCH_3,\ -C-C-Y \longrightarrow CH_2-C(=O)\!:\!O-CH_3,\ -C-\overset{+}{C}\cdots :Y^{-}$$

Внутримолекулярное нуклеофильное содействие представляет собой как бы незавершенную нуклеофильную атаку, которая не может привести к возникновению устойчивого циклического продукта. В то же время такая атака способствует стабилизации активированного состояния гетеролитической диссоциации.

3. ГЕТЕРОЛИЗ МОЛЕКУЛ (ИОНОВ), СОДЕРЖАЩИХ ЗАРЯЖЕННЫЕ ГРУППЫ

Понятие о гетеролитической диссоциации органических соединений существенно шире, чем это следует из представления о реакциях типа S_N1. Это связано с возможностью существования субстратов типа E—Y, в которых либо электроположительная уходящая группа E— несет отрицательный заряд, либо электроотрицательная уходящая группа —Y—положительный заряд, либо заряжены и та и другая.

Из заряженных электроположительных уходящих групп особенно важны такие, в которых отрицательный ионный заряд локализован на атоме кислорода, азота или углерода, непосредственно связанном с реакционным центром (первым атомом группы E—), обусловливая тем самым присутствие особо активных $+R$-заместителей, обладающих чрезвычайно ярко выраженным выталкивающим действием. Гетеролиз таких соединений идет с заметной скоростью даже в случае таких малоактивных электроотрицательных уходящих групп, как —OH, —OR, —NH_2, а также $XX'X''C$— — при наличии в последнем хотя бы одного заместителя, принадлежащего к типу $-R$.

Такие субстраты типа E—Y, в которых группа E— заряжена отрицательно, возникают обычно в равновесной стадии, предшествующей гетеролизу. Этой стадией может быть либо диссоциация той или иной кислотной группы, либо взаимодействие нуклеофила с электрофилом с кратной связью у центра электрофильности. Другими словами, такие реакции гетеролиза выступают в качестве элементарных стадий более сложных брутто-процессов. Ниже такие элементарные стадии будут часто встречаться и здесь приводится только несколько характерных примеров:

$$-\overset{:O^{-}}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}-OR \longrightarrow -\overset{O}{\overset{\|}{\underset{|}{C}}} + RO:^{-}$$

$$-\overset{\overset{:NH^-}{|}}{\underset{|}{C}}-OR \rightarrow -\overset{\overset{NH}{\|}}{\underset{|}{C}} + RO:^-$$

$$O{=}\overset{\overset{:O^-}{|}}{C}-CH_2-COOH \rightarrow CO_2 + CH_2{=}\overset{\overset{:O^-}{|}}{C}-OH \xrightarrow{+H^+} CH_3COOH$$

$$R-\overset{\overset{:O^-}{|}}{\underset{\underset{OH}{|}}{C}}-CHR'-COOR'' \rightarrow R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OH + R'CH{=}\overset{\overset{:O^-}{|}}{C}-OR'' \xrightarrow{+H^+} RCH_2COOR''$$

Положительно заряженные электроотрицательные уходящие группы представляют собой либо триалкиламмониевые, либо диалкилсульфониевые группы, либо продукты протонирования центров основности, входящих в состав группы —Y. Такое протонирование обычно связано с кислотным катализом и конкретные примеры будут рассмотрены в гл. XXIII.

Особенно благоприятная для гетеролитической диссоциации обстановка возникает в тех случаях, когда отрицательно заряженная группа E— связана с положительно заряженной группой.

Таково положение в цвиттер-ионах, в которых обе заряженные группы разделены только одним атомом:

$$-\overset{\overset{:O^-}{|}}{\underset{|}{C}}-OH_2^+ \longrightarrow -\overset{\overset{O}{\|}}{C}- + H_2O$$

$$-\overset{\overset{:O^-}{|}}{\underset{|}{C}}-NH_3^+ \longrightarrow -\overset{\overset{O}{\|}}{C}- + NH_3$$

$$-\overset{\overset{:NH^-}{|}}{\underset{|}{C}}-OH_2^+ \longrightarrow -\overset{\overset{NH}{\|}}{C}- + H_2O \quad \text{и т.д.}$$

Ускорение гетеролиза механизмом выталкивания электроотрицательной группы $+R$-заместителем служит причиной неустойчивости некоторых соединений с двумя функциональными группами у одного и того же атома углерода. Не могут быть выделены в качестве индивидуальных препаратов гидратные формы большинства альдегидов и кетонов, галогеноспирты, аминоспирты и галогеноамины с обеими функциональными группами у одного и того же атома углерода (так назы-

ваемые геминальные дизамещенные производные):

$$CH_3-\underset{OH}{\overset{OH}{C}}-CH_3 \rightleftarrows CH_3-\underset{\overset{+}{O}H_2}{\overset{:O^-}{C}}-CH_3 \rightarrow CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3 + H_2O$$

2,2-пропандиол (гидрат ацетона) — таутомерный цвиттер-ион — пропанон (ацетон)

$$H\ddot{O}-CH_2-Cl \rightarrow H-\overset{+}{O}{=}CH_2 + Cl^- \rightleftarrows CH_2{=}O + HCl$$

хлорметанол — метанал (формальдегид)

$$CH_3-\overset{NH_2}{CH}-OH \rightleftarrows CH_3-\overset{\overset{+}{N}H_3}{CH}-O:^- \longrightarrow CH_3-\overset{H}{C}{=}O + NH_3$$

1-аминоэтанол (α-аминоэтиловый спирт) — таутомерный цвиттер-ион — этанал (ацетальдегид)

$$CH_3-\overset{:NH_2}{CH}-Cl \longrightarrow [CH_3-CH{=}\overset{+}{N}H_2]\,Cl:^-$$

1-хлоро-1-аминоэтан — гидрохлорид этаналдимина (хлористоводородная соль ацетальдимина)

Как видно из приведенных схем, в качестве промежуточных продуктов в этих реакциях важную роль могут играть цвиттер-ионы, таутомерные исходным соединениям.

4. ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ НА СКОРОСТЬ ГЕТЕРОЛИЗА

В наибольшей степени от характера среды зависит скорость первой стадии реакции типа S_N1, поскольку при этом происходит разделение разноименных зарядов. Поэтому гетеролиз нейтральных субстратов типа E—Y, не обладающих цвиттер-ионным характером, значительно ускоряется ростом диэлектрической постоянной среды. В газовой фазе и инертных растворителях с низкой диэлектрической постоянной такие соединения гетеролизуются очень медленно. Влияние роста диэлектрической постоянной достигает практически «потолка» при значениях $\varepsilon \approx 20$. Поэтому дальнейший рост ε оказывает второстепенное влияние.

Поскольку первый атом электроотрицательной уходящей группы (галогены, —O—X, —NX_2 и др.) в большинстве случаев обладает неподеленной электронной парой, являясь тем самым центром основно-

сти, то не менее существенное значение имеет специфическая сольватация уходящей группы за счет образования водородных связей с достаточно кислотными атомами водорода в молекулах растворителя. В связи с тем, что в процессе активации отрицательный заряд концентрируется на электроотрицательной уходящей группе, прочность таких водородных связей в активированном состоянии существенно больше, чем в исходном:

$$R{-}Cl{:}\cdots H{-}O{-}X \longrightarrow [R^{+}\cdots{:}Cl{:}^{-}\cdots H{-}O{-}X]_{\ddagger}$$

$$\underset{\displaystyle X}{\underset{|}{R{-}O}}{:}\cdots H{-}O{-}X' \longrightarrow [R^{+}\cdots{:}\underset{\displaystyle X}{\underset{|}{O}}{:}^{-}\cdots H{-}O{-}X']_{\ddagger} \quad \text{и т. д.}$$

Такая специфическая сольватация приводит к дополнительной стабилизации активированного состояния в растворителях, молекулы которых содержат группы —OH или $—NH_2$, поэтому скорость гетеролиза в таких растворителях намного больше, чем это следует из значений их диэлектрической постоянной.

Резюмируя, можно сказать, что первая стадия реакции типа S_N1 чрезвычайно чувствительна к влиянию как неспецифической, так и специфической сольватации. Суммарное влияние этих двух типов сольватации часто рассматривается как единое влияние среды и называется *полярностью* или *«ионизующей силой» растворителя*. Скорость реакции рассматриваемого типа существенно возрастает по мере увеличения полярности среды. В качестве примера можно привести гетеролиз третичного хлористого бутила (2-хлорометилпропана):

$$(CH_3)_3CCl \longrightarrow (CH_3)_3C^{+} + Cl^{-}$$

Скорость этой реакции в воде ($\varepsilon=80$) в 10^{19} раз превышает ее скорость в газовой фазе.

Глава XVI
РЕАКЦИИ ИОНОВ КАРБОНИЯ

1. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИОНОВ КАРБОНИЯ С НУКЛЕОФИЛАМИ

Положительно заряженный атом углерода, присутствующий в ионе карбония, представляет собой чрезвычайно активный центр электрофильности, обладающий тенденцией к образованию новой ковалентной связи за счет своей свободной орбитали. Для этого требуется взаимодействие с каким-либо нуклеофилом. Активность ионов карбония растет с уменьшением их стабильности. Только очень сильно стабилизированные ионы карбония встречаются в растворе в измеримых концентрациях и то при условии отсутствия достаточно активного нуклеофила. Обычно же ион карбония, возникший в результате гетеролитической диссоциации или другим путем, быстро исчезает в результате взаимодействия с нуклеофилом или других превращений, о которых пойдет

речь ниже. По этой причине гетеролиз субстратов типа E—Y с электронейтральными уходящими группами выступает в большинстве случаев как первая стадия определенного брутто-процесса (S_N1 и др.).

Если второй стадией является соединение с нуклеофилом, то характер конечного продукта зависит от относительной скорости реакций с различными нуклеофилами, присутствующими в реакционной смеси. Следовательно, подбирая соответствующие нуклеофилы, можно направить реакцию в сторону образования того или иного конечного продукта. Это открывает возможности для получения (синтеза) самых разных классов соединений.

Из иона карбония $RR'R''C^+$ (обозначаемого ниже просто R^+) могут быть получены любые соединения типа R—Y, в которых в качестве —Y присутствуют какие-либо электроотрицательные уходящие группы. Приведем наиболее важные примеры реакций взаимодействия ионов карбония с нуклеофилами.

1. Взаимодействие с галогенид-анионами:

$$R^+ + Cl^- \longrightarrow RCl$$
$$R^+ + Br^- \longrightarrow RBr$$
$$R^+ + I^- \longrightarrow RI$$

С помощью этой реакции в молекулу можно ввести атом галогена.

2) Взаимодействие с гидроксильными ионами:

$$R^+ + OH^- \longrightarrow ROH$$

Конечными продуктами являются соединения, содержащие спиртовой гидроксил.

3) Взаимодействие с водой:

$$R + H_2O \longrightarrow R-OH_2^+$$
$$R-OH_2^+ \longrightarrow ROH + H^+$$

Сопряженная кислота спирта, возникающая в первый момент, быстро отдает протон воде, присутствующей в избытке, превращаясь в спирт.

4) Взаимодействие с алкоголят-ионами:

$$R^+ + R'-O{:}^- \longrightarrow R-O-R'$$

Таким способом получают простые эфиры.

5) Взаимодействие со спиртами:

$$R^+ + R'-OH \longrightarrow R-O-R' + H^+$$

И в этом случае первичный продукт реакции, представляющий собой сопряженную кислоту простого эфира, быстро теряет протон, а конечным продуктом является простой эфир.

6) Аналогично случаям (2) и (3) или (4) и (5) взаимодействие с карбоксилат-анионами или карбоксильными кислотами приводит к идентичному результату — образованию сложного эфира:

$$R^+ + R'COO{:}^- \longrightarrow R'COOR$$
$$R^+ + R'COOH \longrightarrow R'COOR + H^+$$

7) При взаимодействии ионов карбония с анионами минеральных, сульфониевых, фосфониевых и других гидроксильных кислот или с самими этими кислотами образуются соответствующие сложные эфиры:

$$R^+ + {}^-O-N=O \longrightarrow RON=O$$
$$R^+ + {}^-O-N-O_2 \longrightarrow RONO_2$$
$$R^+ + HOSO_2R' \longrightarrow R'SO_2OR + H^+ \text{ и т. д.}$$

8) Взаимодействие с аммиаком приводит к образованию первичных аминов:

$$R^+ + NH_3 \longrightarrow R-NH_3^+$$
$$R\overset{+}{N}H_3 + NH_3 \longrightarrow R-NH_2 + NH_4^+$$

9) Взаимодействие с первичными аминами приводит к образованию вторичных аминов:

$$R^+ + R'NH_2 \longrightarrow R-NH-R' + H^+$$

(на схеме не указано основание, присоединяющее протон; это может быть $R'NH_2$).

10) При взаимодействии с третичными аминами в конечном продукте уже нет протона, который мог бы быть передан присутствующему в избытке основанию. Поэтому продуктом реакции является четвертичный аммониевый ион:

$$R^+ + NR_3' \longrightarrow R-NR_3'^+$$

11) При взаимодействии с цианид-ионом получаются нитрилы

$$R^+ + :C\equiv N^- \longrightarrow R-C\equiv N$$

12) При взаимодействии с карбанионами (сопряженными основаниями карбокислот) происходит наращивание углеродного скелета вследствие образования новой связи C—C:

$$R^+ + \underset{\displaystyle R''}{\underset{|}{CH}}=\overset{\displaystyle :O^-}{\overset{|}{C}}-R' \longrightarrow R-\underset{\displaystyle R''}{\underset{|}{CH}}-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-R'$$

$$R^+ + \underset{\displaystyle R'}{\underset{|}{CH}}=\overset{\displaystyle :O^-}{\overset{|}{N^+}}-O:^- \longrightarrow R-\underset{\displaystyle R'}{\underset{|}{CH}}-NO_2$$

или, в общем случае:

$$R^+ + {}^-:\overset{|}{\underset{|}{C}}-X \longrightarrow R-\overset{|}{\underset{|}{C}}-X$$

где через X обозначена —*R*-группа.

13) Взаимодействие с сульфидными или гидросульфидными анионами приводит к образованию тиолатных анионов или тиолов:

$$R^+ + :S^{2-} \longrightarrow R-S:^-$$
$$R^+ + HS:^- \longrightarrow R-SH$$

14) При взаимодействии с тиолатными анионами или тиолами образуются сульфиды:

$$R^+ + R'-S:^- \longrightarrow R-S-R'$$
$$R^+ + R'-SH \longrightarrow R-S-R' + H^+$$

15) Взаимодействие с диалкилсульфидами приводит к образованию третичных сульфониевых ионов:

$$R^+ + R'-S-R'' \longrightarrow R-\overset{+}{\underset{\substack{|\\R'}}{S}}-R''$$

Как видно из приведенных примеров, получение ионов карбония открывает возможность синтеза ряда важных классов соединений.

2. РЕАКЦИИ ИОНОВ КАРБОНИЯ В КАЧЕСТВЕ КАРБОКИСЛОТ. ЭЛИМИНИРОВАНИЕ ТИПА E1 И КОНКУРЕНЦИЯ МЕЖДУ РЕАКЦИЯМИ S_N1 И E1

Поскольку положительно заряженный углерод — активный $+R$-центр, то все ионы карбония, обладающие α-С—Н-связями, являются сильными карбокислотами, как об этом уже было сказано при рассмотрении π-основности. Следовательно, атака нуклеофила может быть направлена не только на карбониевый углерод, но и на атом водорода любой α-С—Н-связи:

$$HO:^- + H-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}{}^+ \longrightarrow [HO:^-\cdots H^+\cdots{}^-:\overset{|}{\underset{|}{C}}\overset{\cdots}{—}\overset{|}{\underset{|}{C}}{}^+]^{\ddagger} \longrightarrow H_2O + -\overset{|}{C}=\overset{|}{C}-$$

Эта реакция — обратная образованию σ-комплекса из π-основания и протона — приводит к возникновению двойной связи.

Если в реакционной среде нуклеофил отсутствует или недостаточно активен, α-С—Н-связь может быть атакована нуклеофилом, образовавшимся из электроотрицательной уходящей группы, причем сама реакция может осуществляться без диссоциации ионной пары:

$$\begin{matrix} -\overset{|}{C}-H \\ -\underset{|}{\overset{|}{C}}-Y \end{matrix} \rightleftarrows \underset{\text{ионная пара}}{\begin{matrix} -\overset{|}{C}-H \\ -\underset{|}{\overset{|}{C}}{}^+:Y^- \end{matrix}} \longrightarrow \begin{matrix} \overset{|}{C}- \\ \| \\ \underset{|}{C}- \end{matrix} + HY$$

Такие процессы, приводящие к образованию двойной связи, обозначаются символом E1 и именуются нуклеофильным элиминированием первого порядка. Процессы типа S_N1 и E1 представляют собой две параллельно идущие брутто-реакции, обладающие общей медленной первой стадией (гетеролитическая диссоциация). Эта стадия определяет скорость суммарной реакции, измеряемую по убыли исходного

субстрата. Продукты этих параллельных процессов различны, причем в случае реакции S_N1 их характер зависит от того, какие нуклеофилы и в каких концентрациях присутствуют в реакционной смеси.

В данном случае мы имеем дело с типичной конкуренцией между параллельными реакциями. Если нуклеофильная атака на карбониевый углерод происходит быстрее, чем на водород α-C—H-связи, т. е. при условии доминирования процесса S_N1 конечный результат соответствует нуклеофильному замещению у sp^3-углерода. Если доминирует процесс E1, брутто-результатом является отщепление, или элиминирование, H—Y и возникновение двойной связи. При сопоставимых скоростях обеих конкурирующих реакций возникает смесь соответствующих продуктов нуклеофильного замещения и элиминирования.

Рассмотрим некоторые факторы, влияющие на результаты конкуренции между процессами типа S_N1 и E1. Одни из этих факторов зависят от строения иона карбония, другие — от активности атакующего нуклеофила.

Электрофильность карбониевого реакционного центра тем меньше, чем стабильнее ион карбония. Следовательно, гиперконъюгация с участием α-C—H-связей уменьшает конкурентоспособность механизма S_N1.

В процессе E1 активированное состояние характеризуется частичным появлением двойной связи:

```
          R     R
          |     |
 H+ . . . C ⋯ C^δ+
          |     |
          R     R
```

При этом на карбониевом углеродном атоме частично сохраняется положительный заряд, который благодаря наличию частичной π-связи довольно равномерно распределяется между атомами углерода у возникающей двойной связи. Благодаря этому группировка $\overset{|}{\underset{|}{C}}{}^{\delta+}\cdots\overset{|}{\underset{|}{C}}{}^{\delta+}$ обладает $-R$-характером независимо от того, к какой из четырех σ-связей примыкает при этом заместитель, и все заместители, принадлежащие к типу $+R$, могут вступать в активированном состоянии в полярное сопряжение с реакционным центром, ускоряя E1-процесс. Если какой-либо из этих заместителей обладает π-электронной системой, охватывающей первый атом, то и в этом случае имеет место резонансная стабилизация активированного состояния.

Особое практическое значение имеет гиперконъюгация заместителей R с возникающей двойной связью. Она определяет конкурентоспособность различных водородных атомов и направление α-элиминирования. С этой точки зрения активированный комплекс в реакциях E1 тем стабильнее, чем большее число α-C—H-связей принимает участие в гиперконъюгации. Рассмотрим это на примере конкретного иона карбония, для которого возможно несколько параллельных на-

правлений элиминирования:

$$CH_3CH_2-\underset{\text{I (3)}}{\overset{CH_2\ \ CH_3}{\overset{\|\quad\ \ |}{C-CH}}}-CH_3 \longleftarrow CH_3-CH_2-\overset{CH_3\ CH_3}{\overset{|\quad\ \ |}{\underset{+}{C}-CH}}-CH_3 \longrightarrow CH_3CH_2-\underset{\text{III (11)}}{\overset{CH_3\ CH_3}{\overset{|\quad\ \ |}{C=C}}}-CH_3$$

$$\downarrow$$

$$CH_3-CH=\underset{\text{II (7)}}{\overset{CH_3\ CH_3}{\overset{|\quad\ \ |}{C-CH}}}-CH_3$$

Под формулами продуктов реакции в скобках указано число α-С—Н-связей, участвующих в гиперконъюгации с двойной связью. Из этих чисел следует, что алкен III возникает существенно быстрее, чем алкен II, а последний — быстрее, чем I. Поэтому основным продуктом реакции является алкен III.

Приведенная гиперконъюгационная трактовка направления отщепления позволяет правильно предсказывать главный продукт реакции. Тем не менее в ее физической обоснованности можно сомневаться. Если судить о стабильности активированного состояния по энергетической устойчивости конечного продукта — алкена, то определяющим является не гиперконъюгационная, а стерическая составляющая (раздел 5 главы VII). Она благоприятствует возникновению алкена, наиболее разветвленного у двойной связи.

С точки зрения результатов реакций элиминирования оба подхода равноценны. Но, поскольку в энергии образования алкенов роль гиперконъюгации незаметна, она представляется в данном случае менее правдоподобной альтернативой. Особенно это относится к реакциям типа E2 (см. раздел 4 главы XVII), в случае которых активированный комплекс полностью лишен характера иона карбония.

Аналогично, объяснение любых других свойств органических соединений гиперконъюгацией алкильных заместителей с электронейтральной π-электронной системой может претендовать на роль удобной условности, но не более.

Центр электрофильности у карбониевого углерода принадлежит к числу мягких. Скорость нуклеофильной атаки этого центра определяется в основном поляризуемостью нуклеофила и сравнительно мало зависит от основности последнего. В то же время скорость нуклеофильной атаки на атом водорода определяется в первую очередь основностью нуклеофила. Поэтому применение жестких сильноосновных нуклеофилов создает благоприятные условия для доминирования процесса E1. Распространенной препаративной методикой проведения реакций отщепления служит обработка субстрата KOH в спиртовой среде, лучше всего — в абсолютном спирте. В этих условиях равновесие

$$OH^- + C_2H_5OH \rightleftarrows H_2O + C_2H_5O^-$$

достаточно сдвинуто вправо для заметного образования очень основного жесткого нуклеофила — $C_2H_5O^-$.

3. АЛЛИЛЬНАЯ ПЕРЕГРУППИРОВКА

Если ион карбония возникает в результате гетеролитической диссоциации соединения типа R—CH=CH—CH₂—Y, то благодаря полярному резонансу его положительный заряд распределен между двумя концевыми углеродными атомами аллильной группировки:

$$R-\overset{3}{C}H=\overset{2}{C}H-\overset{1}{C}H_2-Y \longrightarrow [R-CH=CH-\overset{+}{C}H_2 \leftrightarrow R-\overset{+}{C}H-CH=CH_2]+Y:^-$$

В ионах карбония аллильного типа имеется два центра электрофильности. Оба они могут служить мишенями для нуклеофильной атаки либо со стороны нуклеофила, присутствующего в реакционной смеси, либо, если таковой отсутствует, за счет нуклеофила $Y:^-$, образовавшегося из электроотрицательной уходящей группы субстрата.

При нуклеофильной атаке на атом углерода C^1 возникает так называемый нормальный продукт, в то время как атака на этом C^3 приводит к появлению продукта *перегруппировки*. Перегруппировками называются изменения в углеродном скелете исходного соединения, а также в расположении двойных и тройных связей и заместителей (функциональных групп). В данном случае с уходящей группой — Y связан замещенный аллил, поэтому и перегруппировка называется *аллильной*. В частном случае, когда R=H (незамещенное производное аллила), перегруппировавшийся продукт идентичен нормальному.

Приведем простейший пример аллильной перегруппировки:

$$CH_3-CH=CH-CH_2Cl \xrightarrow[-Cl^-]{} CH_3-\overset{-1/2}{CH} \cdots CH \cdots \overset{-1/2}{CH_2}$$

$$\underset{\text{нормальный продукт}}{CH_3-CH=CH-CH_2OH} \xleftarrow{-H^+} \; \xrightarrow{+H_2O} \underset{\text{перегруппировавшийся продукт}}{CH_3-\underset{}{\overset{OH}{\overset{|}{C}}}H-CH=CH_2}$$

При отсутствии в реакционной смеси нуклеофила перегруппировка сводится к изомеризации исходного продукта, приводя к *анионотропной таутомерии*:

$$CH_3-CH=CH-CH_2Cl \rightleftarrows CH_3-\overset{1/2+}{CH} \cdots CH \cdots \overset{1/2+}{CH_2} + Cl^- \rightleftarrows \underset{\text{продукт изомеризации}}{CH_3-\overset{Cl}{\overset{|}{C}}H-CH=CH_2}$$

4. ПЕРЕГРУППИРОВКА ПУТЕМ МИГРАЦИИ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ

В ряде случаев ионы карбония успевают за короткое время своей жизни изомеризоваться в результате внутримолекулярной нуклеофильной атаки положительно заряженного атома углерода. В качестве центров нуклеофильности при этом выступают алкильные или арильные заместители, расположенные в α-положении к карбониевому атому углерода. Источником нуклеофильности этих заместителей является частичный гетеролиз соответствующих σ-связей, т. е. эти заместители формально проявляют свойства электроотрицательных уходящих групп. В итоге меняют свое положение как заместители, так и положительно заряженный атом углерода. Процесс внутримолекулярного изменения положения заместителя называется *миграцией*.

В результате миграции происходит перегруппировка с изменением как углеродного скелета, так и положения реакционного центра. Перегруппировки такого типа осуществляются согласно следующей схеме, где R — алкил, арил (в том числе замещенный) или атом водорода:

В качестве заместителя R может выступать также входящее в состав цикла или боковой цепи звено циклического иона карбония

Если ион карбония успевает перегруппироваться до нуклеофильной атаки, конечный продукт реакции соответствует перегруппировавшемуся углеродному скелету и нуклеофильное замещение типа S_N1 или реакция другого типа, свойственная ионам карбония, сопровождается внутримолекулярной перегруппировкой. Генерируя ионы карбония в условиях, когда единственный присутствующий в системе активный нуклеофил возникает за счет электроотрицательной уходящей группы исходного субстрата, можно получить внутримолекулярную перегруппировку, имеющую характер изомеризации исходного субстрата.

5. ФОРМАЛЬНЫЕ α- И β-МИГРАЦИИ АТОМОВ ВОДОРОДА И МЕХАНИЗМ ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА ВОДОРОДА

При превращении иона карбония по схеме E1 возникает алкен, принадлежащий к классу π-оснований и, следовательно, способный вновь присоединить протон. При этом протон может присоединиться к любому из двух sp^2-атомов углерода, стоящих у двойной связи. Из этих двух путей преобладает тот, который приводит к возникновению более стабильного иона карбония. В более простых и с практической точки зрения более важных случаях стабильность иона карбония определяется в первую очередь гиперконъюгацией.

Благодаря последовательным отщеплению и присоединению протона исходный, менее стабильный ион карбония может превратиться в более стабильный. Так, в достаточно кислой среде (например, в средней концентрации водных растворах серной кислоты) происходит превращение менее стабильных алкенов в более стабильные:

$$\text{I}\quad \overset{+}{C}H_2-CH_2-CH(CH_3)_2 \;(2)$$

$$\xrightleftharpoons[+H^+]{-H^+}$$

$$CH_2{=}CH-CH(CH_3)_2 \;(1)\quad \text{V}$$

$$\xrightleftharpoons[+H^+]{-H^+}$$

$$\text{II}\quad CH_3-\overset{+}{C}H-CH(CH_3)_2 \;(4)$$

$$\xrightleftharpoons[+H^+]{-H^+}$$

$$CH_3-CH{=}C(CH_3)_2 \;(9)\quad \text{VI}$$

$$\xrightleftharpoons[+H^+]{-H^+}$$

$$\text{III}\quad CH_3-CH_2-\overset{+}{C}(CH_3)_2 \;(8)$$

$$\xrightleftharpoons[+H^+]{-H^+}$$

$$CH_3-CH_2-C({=}CH_2)-CH_3 \;(5)\quad \text{VII}$$

$$\xrightleftharpoons[+H^+]{-H^+}$$

$$\text{IV}\quad CH_3-CH_2-CH(\overset{+}{C}H_2)-CH_3 \;(1)$$

Цифры в скобках под формулами указывают число α-C—H-связей, участвующих в гиперконъюгации, стабилизирующей соответствующую структуру. Из них видно, что наиболее стабильным ионом карбония является соединение III, а наиболее стабильным алкеном —VI.

Ион карбония IV и алкен VII могут существовать в виде двух идентичных структур:

$$-CH\begin{matrix}\overset{+}{C}H_2\\ CH_3\end{matrix} \quad \text{и} \quad -CH\begin{matrix}CH_3\\ \overset{+}{C}H_2\end{matrix}\;;\quad -C\begin{matrix}{=}CH_2\\ CH_3\end{matrix} \quad \text{и} \quad -C\begin{matrix}CH_3\\ {=}CH_2\end{matrix}$$

Вследствие такого двукратного вырождения их равновесные концентрации больше, чем следует из критерия стабильности. Однако этот статистический фактор имеет все же второстепенное значение.

Следовательно, в кислой среде существует тенденция к изомеризации ионов карбония I, II и IV в структуру III, а алкенов V и VII — в VI. При этом равновесие между двумя соседними на схеме ионами карбония формально связано с перескоком атома водорода к соседнему атому углерода (α-миграция). Аналогично, равновесие между двумя соседними алкенами формально сопряжено с β-миграцией атома водорода. Эти миграции, как конечный результат двух последовательных элементарных стадий, следует отличать от «истинной» мономолекулярной миграции, рассмотренной в предыдущем разделе.

Аналогичен рассмотренному и механизм изотопного обмена атомов водорода для ионов карбония и алкенов в кислой среде. Если среда обогащена дейтерием, то происходят, например, следующие превра-

щения:

$$(CH_3)_3C^+ \underset{+H^+}{\overset{-H^+}{\rightleftarrows}} CH_3-\underset{CH_3}{\overset{CH_2}{C}} \underset{-D^+}{\overset{+D^+}{\rightleftarrows}} CH_3-\underset{CH_3}{\overset{CH_2D}{C^+}} \underset{+H^+}{\overset{-H^+}{\rightleftarrows}}$$

I . II

$$\underset{+H^+}{\overset{-H^+}{\rightleftarrows}} CH_3-\underset{CH_3}{\overset{CHD}{\overset{\|}{C}}} \underset{-D^+}{\overset{+D^+}{\rightleftarrows}} CH_3-\underset{CH_3}{\overset{CHD_2}{C^+}} \underset{+H^+}{\overset{-H^+}{\rightleftarrows}} CH_2=\underset{CH_3}{\overset{CHD_2}{C}} \quad \text{и т. д.}$$

При достаточном содержании дейтерия в реакционной среде таким образом можно обменять на дейтерий все атомы водорода в трет-бутилкарбониевом ионе I или изобутилене II.

Так же происходит изотопный обмен атомов водорода в случае других ионов карбония и алкенов.

Глава XVII

БИМОЛЕКУЛЯРНОЕ НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ И ОТЩЕПЛЕНИЕ

1. АТАКА ТИПА S_N2 НА АТОМ sp^3-УГЛЕРОДА

Как уже отмечалось, в субстратах типа E—Y на первом атоме электроположительной уходящей группы E— расположен центр электрофильности (остаточной). Если этот атом представляет собой sp^3-углерод, то единственной причиной такой электрофильности служит частично свободная орбиталь с дробным положительным зарядом, обусловленным эффективной электроотрицательностью (индукционным влиянием) электроотрицательной уходящей группы

$$\geq \overset{\delta+}{C}-\overset{\delta-}{Y} \quad \text{или} \quad -\overset{|}{\underset{|}{C}}-Y \leftrightarrow -\overset{|}{\underset{|}{C^+}}:Y^-$$

Нуклеофильная атака этого атома углерода приводит к возникновению новой ковалентной связи за счет неподеленной электронной пары нуклеофила и частично свободной σ-орбитали углерода. Появление этой связи возможно при условии, что одновременно (синхронно) разрывается связь между рассматриваемым атомом углерода и электроотрицательной уходящей группой —Y. Или, другими словами, элек-

тронная пара, связанная с уходящей группой, вытесняется с орбитали углеродного атома электронной парой атакующего нуклеофила.

Из сказанного следует, что в активированном состоянии с электрофильным атомом углерода связаны как атакующий нуклеофил, так и уходящая группа —Y. Это невозможно для углерода в состоянии sp^3, поскольку σ-орбиталь не способна одновременно перекрываться с двумя другими орбиталями. Однако такая возможность существует для p-орбитали sp^2-углерода (рис. 28).

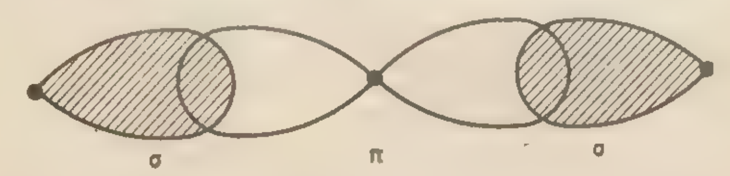


Рис. 28. Схема перекрывания π-орбитали атома углерода в электрофильном центре орбиталями атакующего нуклеофила и электроотрицательной уходящей группы

Отсюда следует вывод, что в активированном комплексе углеродный атом находится в sp^2-состоянии, а образующаяся и разрывающаяся связи расположены на одной прямой.

В целом рассматриваемый механизм реакции может быть представлен следующей схемой:

$$Y:'^{\Delta-} + -\overset{|}{\underset{|}{C}}-Y \rightleftarrows \left[Y:'^{\Delta-}\cdots \overset{\diagdown\diagup}{\underset{|}{C}}{}^{+}\cdots :Y^{-} \right] \rightleftarrows Y'\cdot-\overset{|}{\underset{|}{C}}- + Y:^{-}$$

Процессы, описываемые этой схемой, называются реакциями нуклеофильного замещения второго порядка и обозначаются символом S_N2 в отличие от реакций первого порядка, обозначаемых S_N1.

Реакция типа S_N2 состоит из одной элементарной стадии. Наряду с бимолекулярностью особенностью этой реакции является о б р а щ е н и е   с т е р е о х и м и ч е с к о й   к о н ф и г у р а ц и и у атома углерода, выступающего в качестве реакционного центра. Если этот атом углерода асимметричен, то в результате S_N2-процесса конфигурация D переходит в L, и наоборот. Такое обращение конфигураций (вальденовское обращение) служит одним из наиболее существенных критериев при доказательстве S_N2-характера изучаемого процесса, поскольку реакции типа S_N1 приводят к рацемизации.

2. ВОЗМОЖНЫЕ ВАРИАНТЫ РЕАКЦИЙ ТИПА S_N2

Атом sp^3-углерода, связанный с электроотрицательной уходящей группой —Y, может быть атакован любым из нуклеофилов. При этом образуются те же конечные продукты, что и в результате взаимодействия соответствующих ионов карбония с теми же нуклеофилами. Поэтому реакции типа S_N2 и S_N1 для одного и того же субстрата приводят к идентичному результату, если в них принимает участие один и тот же нуклеофил. Это видно из следующего примера для щелочного

гидролиза:

а) S_N1:

$$R{-}Cl \rightleftarrows R^+ + Cl^-$$

$$R^+ + OH^- \longrightarrow R{-}OH$$

б) S_N2:

$$R{-}Cl + OH^- \longrightarrow R{-}OH + Cl^-$$

Следовательно, в препаративном аспекте процессы типа S_N2 и S_N1 равноценны и позволяют синтезировать одни и те же классы соединений.

Из особых вариантов реакций S_N2 у sp^3-углерода отметим такие, в которых как электроотрицательная уходящая группа, так и атакующий нуклеофильный центр находятся в одной и той же молекуле. В результате таких реакций возникают различные гетероциклы:

$$H_2\overset{\delta+}{C}(Cl^{\delta-})CH_2CH_2CH_2\ddot{N}H_2 \longrightarrow \text{пирролидин } (C_4H_8NH) + HCl$$

$$H_2C(CH_2)(CH_2)C(=O)\ddot{O}{:}^- \cdots \overset{\delta+}{C}H_2 \rightarrow \overset{\delta-}{O}SO_2C_6H_5 \longrightarrow \text{циклический лактон } (C{=}O,\ O) + C_6H_5SO_2O{:}^-$$

В то же время в качестве центра электрофильности в реакциях типа S_N2 могут выступать также sp^3-атомы углерода, входящие в состав гетероциклов и связанные непосредственно с гетероатомом. Такие реакции приводят к раскрытию гетероцикла, например:

$$HO{:}^- + CH_2{-}CH_2 \ (\text{с мостиком } O) \quad \text{или} \quad HO{-}CH_2{-}CH_2{-}O{:}^-$$

Первый атом электроположительной уходящей группы E— в субстрате типа E—Y может быть не только атомом углерода. Поэтому возможно нуклеофильное замещение (чаще всего типа S_N2) у атомов серы, фосфора, галогенов (Cl, Br и I) и т. д. Нуклеофильная атака на эти атомы облегчается наличием у них вакантных d-орбиталей. Приведем несколько примеров таких реакций:

а) замещение у атома серы: $S_N2(S)$

$$R{-}S(=O)_2{-}Cl + {:}NH_3 \xrightarrow{-Cl{:}^-} R{-}S(=O)_2{-}NH_3^+ \underset{}{\overset{+NH_3}{\rightleftarrows}} R{-}S(=O)_2{-}NH_2 + NH_4^+$$

$$C_6H_5{-}S(=O)_2{-}O{-}C_6H_5 + {:}OH^- \longrightarrow C_6H_5{-}S(=O)_2{-}OH + C_6H_5O{:}^- \rightleftarrows C_6H_5SO_3^- + C_6H_5OH$$

б) замещение у атома фосфора: $S_N2(P)$

$$R-\overset{\overset{OR'}{|}}{\underset{\underset{OR''}{|}}{P}}-Cl + R'''\ddot{N}H_2 \longrightarrow R-\overset{\overset{OR'}{|}}{\underset{\underset{OR''}{|}}{P}}-NHR''' + H^+ + Cl\!:^-$$

в) замещение у атома хлора: $S_N2(Cl)$

$$R-\ddot{N}H_2 + Cl-Cl \xrightarrow{-Cl:^-} R-\overset{+}{N}H_2-Cl \rightleftarrows \underset{\text{алкилхлорамин}}{R-NH-Cl} + H^+$$

г) замещение у атома брома: $S_N2(Br)$

$$R-NH-Br + :OH^- \longrightarrow Br-OH + R-\ddot{N}H^- \quad \underset{\downarrow\uparrow +H^+}{} \quad RNH_2$$

3. ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ СУБСТРАТА, ПРИРОДЫ НУКЛЕОФИЛА И РАСТВОРИТЕЛЯ НА СКОРОСТЬ И РАВНОВЕСИЕ РЕАКЦИЙ ТИПА S_N2

Зависимость равновесия от строения субстрата и нуклеофила для реакций типов S_N1 и S_N2 — одна и та же, поскольку константа равновесия не зависит от пути реакции. В то же время она равна отношению констант скоростей прямой и обратной реакций. В данном случае единственное различие между прямой и обратной реакциями S_N1 и S_N2 сводится к характеру электроотрицательной уходящей группы —Y. Влияние природы этой группы на скорость гетеролиза уже было разобрано выше: скорость возрастает по мере увеличения силы соответствующей кислоты H—Y. Следовательно, равновесие

$$E-Y + Y\!:'^{\Delta-} \rightleftarrows E-Y' + Y\!:^{\Delta-}$$

сдвинуто вправо тем больше, чем сильнее кислота H—Y по сравнению с H—Y', и наоборот.

Влияние уходящей группы —Y на скорость реакций S_N2 аналогично ее влиянию на скорость гетеролиза: чем сильнее кислота H—Y, тем больше скорость.

Поскольку центр электрофильности в реакциях типа S_N2 достаточно мягок, то влияние природы центра нуклеофильности атакующего нуклеофила определяется в основном его поляризуемостью (см. стр. 283). При одном и том же центре нуклеофильности можно пользоваться критерием относительной основности — чем выше основность, тем больше нуклеофильность.

Электроотрицательные заместители X в субстратах типа $XX'X''C-Y$ увеличивают положительный заряд на электрофильном углероде в активированном состоянии, стабилизируя его и увеличивая скорость реакции. Поскольку в активированном состоянии элек-

трофильный углерод связан частичной связью как с уходящей группой —Y, так и с атакующим нуклеофилом, то на этом углероде имеет место дефицит положительного заряда, чем и объясняется ускоряющее действие электроотрицательных заместителей. Или, другими словами, реакционный центр в активированном состоянии не обладает характером иона карбония. Из этого следует также, что наличие у заместителей $+R$- или $-R$-характера несущественно сказывается на скорости S_N2-процесса.

В ходе активации координационное число атома углерода в центре электрофильности возрастает от четырех до пяти, поэтому реакции типа S_N2 характеризуются наличием стерических препятствий: объемистые заместители как в субстрате, так и в атакующем нуклеофиле замедляют скорость замещения.

Истинное влияние растворителя на скорость реакций типа S_N2 относительно мало и неопределенно. Изменение степени разделенности зарядов в процессе активации, по-видимому, несущественно. Более сильная специфическая сольватация электроотрицательной уходящей группы должна бы привести к возрастанию скорости, однако при этом увеличивается и специфическая сольватация центра нуклеофильности атакующего основания в исходном состоянии. В активированном состоянии специфическая сольватация резко ослабевает вследствие вытеснения молекулы электрофильного (за счет кислотного водорода) растворителя центром электрофильности субстрата. Это приводит к падению скорости — величина e в уравнении (17) (стр. 234) отрицательна.

В качестве нуклеофильного реагента могут выступать также один или несколько компонентов растворителя, присутствующих в большом избытке по отношению к субстрату. Это имеет место, например, в водных или спиртовых растворах, в спирто-водных или ацетоно-водных смесях и т. д. При таких условиях реакции типа S_N2 псевдомономолекулярны и наблюдаемая константа скорости первого порядка k_1 равна истинной константе второго порядка k_2, умноженной на эффективную концентрацию нуклеофильного агента (например, воды):

$$k_1 = k_2\,[Y\colon^{\Delta-}].$$

При уменьшении эффективной концентрации соответственно падает и скорость реакции. Благодаря этому может создаться иллюзия зависимости скорости от состава растворителя, а не от концентрации одного из реагентов.

4. РЕАКЦИИ ТИПА E2

Аналогично параллельному протеканию процессов S_N1 и E1 с реакциями типа S_N2 конкурирует нуклеофильное отщепление второго порядка — процесс E2.

Если нейтральная электроотрицательная уходящая группа —Y, связанная с sp^3-углеродом, не обладает $-R$-характером, то такие соединения не принадлежат к числу типичных карбокислот. Тем более они не проявляют карбокислотности за счет равновесной диссоциации β-C—H-связи независимо от характера —Y. Однако водородные ато-

мы этих связей могут подвергнуться нуклеофильной атаке, если одновременно с переходом протона к атакующему нуклеофилу отщепляется уходящая группа —Y:

$$Y'{:}^{\delta-} + H-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-Y \longrightarrow \left[Y'{:}^{\delta-}\cdots\overset{|}{\underset{|}{C}}\overset{..}{=}\overset{|}{\underset{|}{C}}\cdots{:}Y^{\delta-}\right]^{\ddagger} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow Y'-H + \overset{|}{\underset{|}{C}}=\overset{|}{\underset{|}{C}} + Y{:}^{\delta-}$$

Вследствие одновременного гетеролитического разрыва двух связей активированное состояние не обладает карбанионным характером, так как освобождающаяся в результате передачи протона электронная пара полностью используется при формировании образующейся двойной связи. Поэтому в реакциях E2, как и в E1, активированное состояние стабилизируется гиперконъюгацией заместителей с образующейся двойной связью и предпочтительное направление отщепления для реакции E2 остается тем же, что и для реакций типа E1.

Это не относится к соединениям с уходящей группой —Y, первый атом которой несет положительный ионный заряд (например, четвертичные аммониевые и фосфониевые, а также третичные сульфониевые ионы типа $R-\overset{+}{N}R'_3$, $R-\overset{+}{P}R'_3$ и $R-\overset{+}{S}R'_2$. Такие соединения могут проявлять карбокислотность вследствие диссоциации β-C—H-связей, поскольку соответствующие сопряженные основания представляют собой электронейтральные цвиттер-ионы, стабилизированные за счет сильного индукционного (или электростатического) взаимодействия противоположно заряженных групп:

$$H-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{+}{N}R_3 \rightleftarrows {}^{-}{:}\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{+}{N}R_3 + H^+$$

Карбанионный центр, присутствующий в таких цвиттер-ионах, выступает в роли очень активной выталкивающей группы, обусловливая их легкую гетеролитическую диссоциацию:

$${}^{-}{:}\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{+}{N}R_3 \longrightarrow -\overset{|}{C}=\overset{|}{C}- + R_3N{:}$$

Такой механизм элиминирования называется *карбанионным*. Он характерен не только для субстратов с положительно заряженной уходящей группой, но и для всех случаев, когда образующийся карбанион достаточно стабилен. Это относится, например, ко всем системам типа $H-\overset{|}{\underset{X}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-Y$, в которых заместитель X обладает —*R*-характером, так как все такие соединения относятся к числу типичных карбокислот.

Например:

$$\underset{\displaystyle\;SO_2C_6H_5}{H-\overset{}{C}H}-CH_2-OSO_2C_6H_5 \xrightleftharpoons{-H^+} \underset{\displaystyle O{=}\underset{\displaystyle C_6H_5}{\overset{|}{S}}{=}O}{\ddot{C}H}-CH_2-OSO_2C_6H_5 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow C_6H_5SO_2-CH{=}CH_2 + C_6H_5SO_3^-$$

Если для реакции, идущей по этой схеме, вторая стадия (гетеролитическая диссоциация цвиттер-иона) характеризуется намного большей скоростью, чем первая стадия (отщепление протона), то эффективная константа скорости всего процесса равна константе скорости этой лимитирующей стадии. В таком случае эффективная константа скорости зависит от природы атакующего основания и карбанионный механизм кинетически неотличим от истинных E2-процессов.

Если первая стадия характеризуется быстро устанавливающимся равновесием, в то время как диссоциация цвиттер-иона происходит медленно, то скорость реакции не зависит от природы атакующего нуклеофила и пропорциональна степени диссоциации исходного субстрата, определяемой кислотностью среды.

Направление элиминирования в любом случае определяется иной закономерностью, чем в случае типичных E1- и E2-процессов. Отщепление протона происходит преимущественно из положения, соответствующего наибольшей кислотности исходного субстрата в качестве карбокислоты, т. е. от атома углерода, связанного с более электроотрицательными заместителями. Зависимость преимущественного направления отщепления от наличия ионного заряда на первом атоме уходящей группы видна из следующего примера:

$$CH_3-\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}H}-\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}H}-Cl + :OH^- \longrightarrow CH_3-\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}{=}CH-CH_3 + H_2O + Cl:^-$$

$$CH_3-\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}H}-\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}H}-\overset{+}{N}(CH_3)_3 + :OH^- \longrightarrow CH_2-\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}H}-CH{=}CH_2 + H_2O + (CH_3)_3N:$$

Центр $-CH_3$ характеризуется большей карбокислотностью, чем $-\underset{|}{\overset{|}{C}H}$, поскольку атомы водорода более электроотрицательны, чем алкильные группы. Кроме того, статистический фактор для $-CH_3$ равен 3, что само по себе обеспечивает в 3 раза большую скорость, чем в случае $-\underset{|}{\overset{|}{C}H}$.

До возникновения современных электронных представлений химики-органики вынуждены были довольствоваться формальными эмпирическими правилами относительно преимущественности того или иного направления реакций. Важную роль играли правила Зайцева и Гофмана, устанавливающие преимущественное направление реакций

элиминирования. Согласно правилу Зайцева, отщепление атома водорода происходит преимущественно от наименее гидрогенизированного углерода (соединенного с наименьшим количеством атомов водорода). Это правило в общем соблюдается в случае электронейтральных электроотрицательных уходящих групп. Для соединений с положительно заряженными уходящими группами —Y в основном верно правило Гофмана, согласно которому атом водорода отщепляется от наиболее гидрогенизированного атома водорода.

Поскольку нет никакой непосредственной причинно-следственной связи между степенью гидрогенизированности и направлением реакций элиминирования, то правила Зайцева и Гофмана следует отнести к числу формальных феноменологических закономерностей. Дело в том, что число атомов водорода у возможного реакционного центра изменяется антибатно гиперконъюгационной стабилизации возникающей двойной связи и симбатно карбокислотности, определяемой статистическим фактором и относительной электроотрицательностью атомов водорода и алкильных групп. Поэтому, если на результат элиминирования влияют, кроме отмеченных, еще другие факторы, преимущественное направление отщепления не соответствует правилам Зайцева и Гофмана. Это видно из следующих примеров:

$$C_6H_5{-}CH_2{-}CH(CH(CH_3)_2){-}Cl \rightarrow C_6H_5{-}CH{=}CH{-}CH(CH_3)_2$$

(наблюдаемое направление отщепления)

$$C_6H_5{-}CH_2{-}CH(CH(CH_3)_2){-}Cl \rightarrow C_6H_5{-}CH_2{-}CH{=}C(CH_3)_2$$

(согласно правилу Зайцева)

$$(C_6H_5)_2CH{-}CH(CH_3){-}\overset{+}{N}(CH_3)_2 \rightarrow (C_6H_5)_2C{=}CH{-}CH_3$$

(наблюдаемое направление отщепления)

$$(C_6H_5)_2CH{-}CH(CH_3){-}\overset{+}{N}(CH_3)_2 \rightarrow (C_6H_5)_2CH{-}CH{=}CH_2$$

(согласно правилу Гофмана)

В первом случае направление элиминирования определяется резонансной стабилизацией двойной связи, сопряженной с фенильной π-электронной системой. Во втором случае преимущественно возникает карбанионный центр, стабилизированный полярным резонансом с π-электронными системами фенильных заместителей.

Синхронное E2-элиминирование отличается *стереоспецифичностью* — нуклеофил атакует преимущественно атом водорода, расположенный в *транс*-положении относительно уходящей группы —Y. Это может быть объяснено наличием отталкивания между атакующим нуклеофилом и электроотрицательной уходящей группой.

В результате стереоспецифичности в E2-реакции участвуют преимущественно те конформеры, у которых имеется β-водородный атом в *транс*-положении относительно —Y. Конформеры с *гош*-расположением β-водородного атома, подвергаемого нуклеофильной атаке, реагируют с трудом. Поэтому в случае структур типа

$$\begin{array}{c} \quad D \quad A \\ \quad | \quad\ | \\ H-C-C-Y \\ \quad | \quad\ | \\ \quad C \quad B \end{array}$$

преимущественно образуется только один из двух возможных геометрических изомеров алкена, что иллюстрируется следующей схемой:

I — $\xrightarrow{+Y:'^{\Delta-}}$ [H···:Y'$^{\Delta-}$]‡ → B(A)C=C(C)(D)... основной продукт

II — $\xrightarrow{+Y:'^{\Delta-}}$ [H···:Y'$^{\Delta-}$]‡ → $+ Y:^{\Delta-} + HY'$

III — $\xrightarrow{+Y:'^{\Delta-}}$ [H···:Y'$^{\Delta-}$]‡ → побочный продукт

основной продукт

побочный продукт

Только для конформера I возможно *транс*-элиминирование, поэтому он более реакционноспособен, чем конформеры II и III, приводящие к возникновению геометрического изомера, отличного от основного продукта реакции.

Реакции E2 и E1 используют как общий метод введения двойной связи в органические соединения. Реакции E2 с субстратами типа $H-\overset{|}{C}=\overset{|}{C}-Y$ являются общим методом введения тройной связи:

$$HO:^- + H-\overset{|}{C}=\overset{|}{C}-Y \longrightarrow H_2O + -C\equiv C- + Y:^-$$

5. КОНКУРЕНЦИЯ ПРОЦЕССОВ ТИПА S_N1, E1, S_N2 И E2

Реакции типа S_N1, E1, S_N2 и E2 сосуществуют в качестве параллельных путей превращения исходного субстрата, конкурируя друг с другом. Во многих случаях одна из них протекает намного быстрее других, практически полностью определяя характер всего процесса. Однако не исключена возможность, что скорости двух и даже большего числа из параллельных реакций окажутся сопоставимыми.

Результат конкуренции между рассмотренными процессами зависит от влияния на каждый из них строения субстрата, природы атакующего нуклеофила и растворителя, о чем уже шла речь выше.

Природа электроотрицательной уходящей группы имеет относительно небольшое значение, поскольку она оказывает примерно одинаковое влияние на скорость всех конкурирующих процессов.

Увеличение диэлектрической постоянной и кислотности растворителя способствует гетеролитической диссоциации и, следовательно, процессам S_N1 и E1.

Мягкие нуклеофилы способствуют нуклеофильному замещению, сильноосновные жесткие нуклеофилы — отщеплению (при отсутствии нуклеофилов в реакционной среде возможен только E1-процесс).

Факторы, стабилизующие ионы карбония, способствуют процессам S_N1 и E1. В качестве примера приведем зависимость механизма реакции (в условиях доминирования S_N1 и S_N2 процессов) от строения субстрата:

Субстрат	CH_3Cl	CH_3CH_2Cl	$(CH_3)_2CHCl$	$(CH_3)_3CCl$
Механизм реакции . .	только S_N2	только S_N2	параллельно S_N2 и S_N1	только S_N1

Реакции, в которых в качестве нуклеофила выступает растворитель, находящийся в большом избытке, называются *сольволитическими*. Для сольволиза конкуренция механизмов S_N1 и S_N2 чрезвычайно характерна.

В присутствии более активных нуклеофилов скорость процессов S_N2 и E2 увеличивается, в то время как конкурентоспособность процессов S_N1 и E1 остается неизменной.

6. СЛОЖНОСТЬ МЕХАНИЗМОВ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ И ЭЛИМИНИРОВАНИЯ

Приведенные определения реакций S_N1, S_N2, E1 и E2, а также схемы, отражающие их характерные черты, заведомо упрощены и не могут удовлетворительно объяснить существующий количественный экспериментальный материал. Привлекая представления о специфической сольватации и ионных парах, введенные при рассмотрении кислотно-основных процессов, можно построить для перечисленных реакций следующую сводную схему:

$$\text{H}-\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}-\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{Y:}\cdots\text{HS} \xrightarrow{\;2\;}$$

сольватированный субстрат

$$\downarrow\uparrow$$

$$\text{H}-\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}-\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}{}^{+}\cdots\text{Y:}^{-}\cdots\text{HS} \xrightarrow{\;1,2\;}$$

контактная ионная пара

$$+2\text{HS}\downarrow\uparrow$$

$$\left[\text{H}-\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}-\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}{}^{+}\cdots\text{:SH}\right][\text{SH}\cdots\text{:Y:}^{-}\cdots\text{HS}] \xrightarrow{\;1,2\;}$$

пара из сольватированных ионов (ионная пара, разделенная растворителем)

$$\downarrow\uparrow$$

$$\text{H}-\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}-\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}{}^{+}\cdots\text{:SH}+\text{SH}\cdots\text{:Y:}^{-}\cdots\text{HS} \xrightarrow{\;1\;}$$

свободные (диссоциированные) сольватированные ионы

$$\xrightarrow{+\text{Y:}^{-}} \begin{cases} \rightarrow \text{H}-\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}-\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{Y}' + \text{Y:}^{-} \\ \rightarrow -\overset{|}{\text{C}}=\overset{|}{\text{C}}- + \text{YH} + \text{Y:}^{-} \end{cases}$$

Сольватация конечных продуктов на этой схеме не изображена. Цифры на стрелках указывают на возможный порядок суммарной реакции. При этом считается, что свободные ионы карбония всегда реагируют очень быстро, чего нельзя заранее предполагать, если они находятся в составе ионных пар.

Кроме процессов, приведенных на этой схеме, возможны аналогичные процессы с участием молекул растворителя в качестве нуклеофила, а также мономолекулярные превращения сольватированных ионов карбония (свободных, или входящих в состав ионной пары), приводящие к продуктам сольволиза

$$\text{H}-\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}-\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}{}^{+}\cdots\text{:SH} \longrightarrow \text{H}-\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}-\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{S}+\text{H}^{+}$$

Если скорость реакции лимитируется нуклеофильной атакой контактной или разделенной растворителем ионной пары, то влияние заместителей у центра электрофильности имеет такой же характер, как в случае процессов типа S_N1 или E1 ($\rho^*(\rho) < 0$). В то же время для таких реакций характерен второй кинетический порядок и по этому признаку они должны быть отнесены к типу S_N2 или E2. Таким образом, изменение знака ρ^* (ρ) при вариации заместителей у центра электрофильности субстрата E—Y может и не соответствовать переходу от преобладающей роли механизма S_N1 (E1) к доминированию S_N2 (E2), хотя такая трактовка иногда принимается, как единственно возможная.

Аналогичный эффект изменения характера влияния заместителей может быть вызван изменением степени ионизации разрывающейся связи, вплоть до ее полной ионизации в ионной паре, в результате изменения индукционного влияния заместителя.

Если иметь в виду, что процессы типа S_N принадлежат к числу сравнительно хорошо изученных, то осложнения, возникающие при трактовке их механизмов, вполне оправдывают некоторую осторожность, с которой следует подходить к существующим представлениям о механизме других типов реакций. Во всяком случае, следует остерегаться абсолютизации любой из соответствующих схем.

Глава XVIII

ЭЛЕКТРОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ У sp^3-УГЛЕРОДА

1. МЕХАНИЗМЫ S_E1 И S_E2

В предыдущей главе рассматривались субстраты типа E—Y, в которых в качестве первого атома электроположительной уходящей группы E— выступал sp^3-углерод, непосредственно соединенный с электроотрицательной уходящей группой —Y. Электрофилами, соответствующими таким группам, являются ионы карбония.

Однако алкильные радикалы могут выступать также и в качестве электроотрицательных уходящих групп, соответствующих карбанионам как нуклеофилам. Реально это осуществляется лишь в том случае, если они связаны с очень электроположительными уходящими группами, что имеет место в металлорганических соединениях. В таких субстратах типа E—Y у первого (sp^3) углеродного атома электроотрицательной уходящей группы имеется центр остаточной нуклеофильности.

Такие соединения могут подвергаться как гетеролитической диссоциации, так и электрофильной атаке на sp^3-углерод. По аналогии с представлениями о механизмах S_N1 и S_N2 нуклеофильного замещения существуют понятия об электрофильном замещении первого и второго порядка (S_E1 и S_E2):

а) S_E1:

$$\overset{\delta-}{R}\rightarrow\overset{\delta+}{Me} \longrightarrow R:^- + Me^+$$

$$R:^- + E^{\Delta+} \longrightarrow R—E$$

б) S_E2:

$$\overset{\delta-}{R}\rightarrow\overset{\delta+}{Me} + E^{\Delta+} \longrightarrow R—E + Me^+$$

(здесь Me — одновалентный металл или группировка типа —MgCl, —HgR′ и т. д.).

Механизм S_E1 встречается редко и не имеет особого практического значения. Считается, что подавляющее число реакций электрофильного замещения у sp^3-углерода идет по механизму S_E2. Однако по мнению многих авторов, эти реакции осуществляются по синхронной схеме. Поэтому не исключено, что представление о механизме S_E2 имеет в основном только классификационное значение.

2. НЕКОТОРЫЕ ВАРИАНТЫ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ у sp^3-УГЛЕРОДА

К типу S_E2, бесспорно, следует отнести реакции металлорганических соединений с ионами карбония в качестве электрофилов. При этом образуется новая C—C-связь:

$$R'^+ + R—Na \longrightarrow R—R' + Na^+$$

$$R'^+ + R—MgI \longrightarrow R—R' + MgI^+ \text{ и т. д.}$$

Важное значение имеют реакции с металлорганическими соединениями субстратов E—Y, в которых первый атом электроположительной уходящей группы является sp^3-углеродом. Такие реакции могут рассматриваться как принадлежащие одновременно к типам S_N2 и S_E2:

$$\overset{\delta-}{CH_3}\leftarrow\overset{\delta+}{Na} + \overset{\delta+}{CH_3}\rightarrow\overset{\delta-}{I} \longrightarrow CH_3-CH_3 + NaI$$

$$CH_3\overset{\delta-}{CH_2}\leftarrow\overset{\delta+}{Mg}Br + CH_3\overset{\delta+}{CH_2}\overset{\delta-}{Br} \longrightarrow CH_3CH_2CH_2CH_3 + MgBr_2$$

Однако не исключен и четырехцентровый синхронный механизм:

$$CH_3Na + CH_3I \longrightarrow \begin{matrix} \overset{\delta-}{CH_3} \cdots\cdots \overset{\delta+}{CH_3} \\ \uparrow \qquad\quad \downarrow \\ \underset{\delta+}{Na} \cdots\cdots \underset{\delta-}{I} \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH_3CH_3 \\ + \\ NaI \end{matrix}$$

Гипотеза об «истинной» синхронности механизма предполагает, что связь в NaI существенно ковалентна. Однако синхронным можно назвать также процесс типа S_E2, когда противоположные заряды возникающих ионов Na^+ и I^- в активированном состоянии расположены рядом друг с другом, что должно привести к электростатической стабилизации, равносильной частичному возникновению ионной связи.

Рассматриваемый тип реакции представляет собой вторую стадию брутто-процесса, известного под названием *реакций Вюрца* *.

Формально к реакциям типа S_E2 можно отнести так называемое *металлирование* ароматических соединений с использованием металлорганических соединений. Эту реакцию можно представить как атаку нуклеофильным центром, расположенным на sp^3-углероде металлорганического соединения, атома водорода ароматического соединения (в качестве карбокислоты), с последующей рекомбинацией ароматического карбаниона и катиона металла:

$$C_6H_5{-}H + R{-}Na \longrightarrow C_6H_5^{:-} \begin{matrix} + Na^+ \\ + R{-}H \end{matrix} \longrightarrow C_6H_5{-}Na + RH$$

Эта реакция, вероятно, также относится к числу четырехцентровых синхронных процессов.

Вообще металлорганические соединения можно рассматривать как состоящие из карбаниона и катиона соответствующего металла, соединенных частичной ковалентной связью, которая тем ближе к ионной, чем меньше эффективная электроотрицательность металла. Это видно из резонансного способа записи соответствующего индукционного вза-

---

* Первой стадией реакции Вюрца является образование металлорганического соединения из галогенида и металла

$$CH_3I + 2Na \longrightarrow CH_3Na + NaI$$

Однако иногда, например в случае реакций магнийорганических соединений, реакцией Вюрца именуют также только рассматриваемую здесь вторую стадию.

имодействия

$$CH_3Na \leftrightarrow CH_3{:}^{-}Na^{+}$$

Следовательно, металлорганические соединения R—Me близки к сопряженным основаниям соответствующих карбокислот R—H, в том числе и чрезвычайно слабых. Поэтому под воздействием особо активных металлорганических соединений, например натрий- или калийорганических, проявляется кинетическая карбокислотность таких углеводородов, которые, согласно приведенным в гл. XII признакам, не относятся к числу типичных карбокислот.

Что же касается типичных водородных кислот, в том числе и более сильных карбокислот (так называемых соединений с активным водородом), то быстрый отрыв от них протона является характернейшим свойством металлорганических соединений

$$R—MgBr + H_2O \longrightarrow R—H + Mg(OH)Br$$
$$R—MgI + R'OH \longrightarrow RH + R'OMgI$$
$$R—MgCl + R'—C\equiv CH \longrightarrow RH + R'—C\equiv CMgBr^{*}$$

Эти реакции можно также рассматривать как принадлежащие к типу S_E2. Роль электрофильного центра здесь играет атом водорода кислоты.

При использовании магнийорганических соединений с небольшими радикалами R (CH_3, C_2H_5) в качестве одного из продуктов реакции образуется газообразный углеводород R—H, выделяющийся из реакционной смеси. Действуя избытком магнийорганического соединения и определяя объем выделяющегося углеводорода, можно вычислить содержание кислотных атомов водорода в исследуемом образце. На этом основан распространенный метод количественного определения так называемого активного водорода:

$$CH_3MgI + ROH \longrightarrow CH_4\uparrow + Mg(OH)I \text{ и т. д.}$$

К четырехцентровым синхронным реакциям принадлежат, видимо, также обменные реакции между металлорганическими соединениями и солями соответствующих металлов — классические объекты исследования реакций электрофильного замещения:

$$R—Hg—R + HgCl_2 \rightleftarrows 2R—HgCl$$
$$2R—MgCl + HgCl_2 \longrightarrow R_2Mg + 2MgCl_2$$
$$2R—MgCl \rightleftarrows R_2Mg + MgCl_2^{**} \text{ и т. д.}$$

Благодаря наличию вакантных *d*-орбиталей в качестве электрофилов выступают молекулярные хлор, бром и иод (но не фтор!). При их реакциях с металлорганическими соединениями получаются соответствующие галогениды:

$$R—MgCl + Br_2 \longrightarrow R—Br + MgClBr$$

И эти реакции можно отнести к числу четырехцентровых синхронных процессов:

* Такие магнийорганические ацетилениды называются *комплексами Йочица*.
** Этот процесс известен под названием *равновесия Шленка*.

$$\overset{\delta-}{R}\!-\!\underset{\delta-}{MgCl} + Br\!-\!Br \longrightarrow \begin{matrix} R & \cdots\cdots & Br \\ | & & | \\ ClMg & \cdots\cdots & Br \end{matrix} \longrightarrow R{-}Br + MgClBr$$

3. НУКЛЕОФИЛЬНАЯ СОЛЬВАТАЦИЯ МЕТАЛЛОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ. РЕАКТИВ ГРИНЬЯРА

Для понимания свойств металлорганических соединений как субстратов электрофильного замещения или как участников синхронных процессов, протекающих в растворах, часто бывает важно учитывать их нуклеофильную специфическую сольватацию молекулами растворителя, обладающего основными свойствами. Благодаря такой сольватации металлорганические соединения хорошо растворимы в основных растворителях, лишенных кислотных свойств, таких как простые эфиры и третичные амины. Особенно это относится к магнийорганическим соединениям, широко распространенным в лабораторной практике.

Соответствующие сольватационные комплексы представляют собой продукты взаимодействия металлорганического соединения в качестве обобщенной кислоты (за счет вакантных валентных орбиталей) и молекул растворителя в качестве обобщенного основания:

$$R-Mg-Cl + 2R'-O-R' \rightleftarrows R-\underset{\underset{R'-\ddot{O}-R'}{\uparrow}}{\overset{\overset{R'-\ddot{O}-R'}{\downarrow}}{Mg}}-Cl$$

$$R_2Mg + 2R'_3N{:} \rightleftarrows R_2Mg\begin{matrix} \swarrow :NR_3 \\ \nwarrow :NR_3 \end{matrix}$$

Растворы магнийорганических соединений в абсолютном (безводном) этиловом эфире называются реактивами Гриньяра и находят особо широкое применение в органическом синтезе как реагенты с нуклеофильным sp^3-углеродным атомом частично карбанионного характера. Специфическая нуклеофильная сольватация приводит, с одной стороны, к росту нуклеофильности (карбанионного характера):

$$-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{Mg}\cdots{:}O\langle \leftrightarrow -\overset{|}{\underset{|}{C}}{:}^{-}\cdots\overset{|}{Mg}-\overset{+}{O}\langle$$

С другой стороны, присоединение объемистых молекул растворителя к атому металла создает стерические препятствия электрофильной атаке на атом углерода, связанный с магнием.

Глава XIX

ЭЛЕКТРОФИЛЬНОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ К КРАТНОЙ СВЯЗИ МЕЖДУ АТОМАМИ УГЛЕРОДА

1. ПЕРВАЯ СТАДИЯ РЕАКЦИИ

π-Основность является частным случаем проявления нуклеофильных свойств двойных и тройных связей. В результате электрофильной атаки протоном кратной углерод-углеродной связи возникает ион карбония (σ-комплекс).

По аналогии с протонными кислотами кратную углерод-углеродную связь могут атаковать также другие достаточно активные электрофилы.

Из них наибольшее практическое значение имеют молекулярные Cl_2, Br_2 и I_2. Электрофильность молекул этих галогенов может увеличиваться в результате комплексообразования с апротонными кислотами (роль апротонных кислот могут сыграть даже стенки стеклянного сосуда). Обычно принято говорить просто о предварительной поляризации молекул галогенов. Схематически это может быть изображено следующей схемой:

$$X-X+E^{\Delta +} \longrightarrow \overset{\delta +}{X}\rightarrow\overset{+}{X}-E \quad \text{или} \quad \overset{\delta +}{X}\rightarrow\overset{\delta -}{X}$$

Фактически осуществляется электрофильный катализ апротонными кислотами.

Поляризованная молекула галогена атакует двойную или тройную связь. В результате образуется соответствующий ион карбония

$$-\overset{|}{C}=\overset{|}{C}-+\overset{\delta +}{X}-\overset{\delta -}{X}\longrightarrow -\underset{|}{\overset{X}{\overset{|}{C}}}-\underset{|}{\overset{+}{C}}-+X:^-$$

способный вступать во все реакции, свойственные ионам карбония. В данном случае наибольшее практическое значение имеет взаимодействие с различными нуклеофилами.

Протонирование π-оснований и электрофильная атака двойной или тройной связи совместно с последующим взаимодействием образовавшегося иона карбония с нуклеофилом составляют важный тип брутто-реакций, известный под названием *электрофильного присоединения к кратной связи.*

Приведенная схема электрофильной атаки двойной или тройной связи молекулярными галогенами несколько упрощена. В действительности, как в случае протонизации π-оснований, сначала может образоваться π-комплекс, способный затем превратиться в σ-комплекс (ион карбония). Однако и в π-комплексе атомы углерода, находящиеся в исходном состоянии у двойной связи, приобретают существенную электрофильность и могут быть атакованы нуклеофилами до превра-

щения в σ-комплекс. π-Комплекс может быть в этих случаях изображен также в виде циклических хлорониевых, бромониевых и иодониевых ионов

$$-\overset{|}{C}=\overset{|}{C}- + Br_2 \xrightarrow{-Br^-} -\overset{|}{C}\overset{Br^+}{\diagup\diagdown}\overset{|}{C}- \longrightarrow -\overset{Br}{\overset{|}{C}}-\overset{+}{C}-$$

π-комплекс
(ион бромония)

Пространственные условия нуклеофильной атаки π-комплекса и иона карбония, в котором осуществляется свободное вращение вокруг бывшей двойной связи, не одинаковы. В π-комплексе они напоминают условия подхода нуклеофила в реакциях типа S_N2, поэтому присоединение нуклеофила к иону бромония происходит с противоположной стороны относительно связи между бромом и углеродом. Такая стереоспецифичность называется *транс*-присоединением.

Для реакций присоединения с участием ионов карбония не характерна стереоспецифичность, поскольку атака нуклеофила с одинаковой вероятностью направлена на обе части вакантной *p*-орбитали положительно заряженного sp^2-углерода.

2. НАИБОЛЕЕ ВАЖНЫЕ ЧАСТНЫЕ СЛУЧАИ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ

Результат электрофильного присоединения к кратной углерод-углеродной связи зависит от природы как атакующего электрофила, так и нуклеофила, присоединяющегося во второй стадии. Ниже приводятся наиболее важные из таких комбинаций.

1. **Присоединение галогеноводородов.** Если электрофильная атака заключается в протонировании π-основания, а в реакционной среде создана достаточная концентрация галогенид-ионов, то к двойной или тройной связи присоединяются элементы галогеноводородной кислоты.

$$-\underset{|}{C}=\underset{|}{C}- \xrightarrow{+H^+} -\underset{|}{\overset{H}{\overset{|}{C}}}-\underset{|}{\overset{+}{C}}- \xrightarrow{+Cl^-} -\underset{|}{\overset{H}{\overset{|}{C}}}-\underset{|}{\overset{Cl}{\overset{|}{C}}}-$$

$$-C\equiv C- \xrightarrow{+H^+} -\overset{H}{\overset{|}{C}}=\overset{+}{C}- \xrightarrow{+Br^-} -\overset{H}{\overset{|}{C}}=\overset{Br}{\overset{|}{C}}- \text{ и т. д.}$$

Из двух возможных направлений такого присоединения преимущественно реализуется то, при котором в качестве промежуточного продукта возникает более стабильный ион карбония:

$$CH_3-CH=CH_2 \xrightarrow{+HBr} \begin{cases} \to CH_3-CHBr-CH_3 & \text{главный продукт} \\ \to CH_3-CH_2-CH_2Br & \text{побочный продукт} \end{cases}$$

Продукт присоединения к тройной связи содержит двойную связь и способен к повторному присоединению элементов еще одной молеку-

лы галогеноводородной кислоты. При этом ион карбония, в котором положительно заряженный атом углерода соединен с атомом галогена, стабилизирован полярным сопряжением, поскольку атомы галогена являются $+R$-заместителями. К этому чаще всего добавляется бóльшая стабилизация за счет гиперконъюгации. Поэтому соответствующие элементы второй молекулы галогеноводородной кислоты присоединяются к тем же атомам углерода, что и первой. Иллюстрацией может служить присоединение бромистого водорода к пропину:

$$CH_3-C\equiv CH \xrightarrow{+HBr} CH_3-CBr=CH_2$$

основной продукт

$$CH_3-CBr=CH_2 \xrightarrow{+H^+} \begin{cases} CH_3-\overset{:Br}{\overset{|}{C^+}}-CH_3 \xrightarrow{+Br^-} CH_3-CBr_2-CH_3 & \text{основной продукт} \\ CH_3-\overset{Br}{\overset{|}{CH}}-\overset{+}{C}H_2 \xrightarrow{+Br^-} CH_3CHBr-CH_2Br & \text{побочный продукт} \end{cases}$$

До введения электронных представлений направление присоединения элементов галогеноводородных кислот к кратной связи рассматривалось, исходя из эмпирического правила Марковникова, установленного в 70-х годах XIX в. Согласно этому правилу, атом водорода присоединяется к более гидрогенизованному атому углерода. Это правило соответствует действительности, если главным фактором, обусловливающим стабилизацию иона карбония, является гиперконъюгация. Если же это не так, то правило Марковникова не соблюдается, как, например, в случае присоединения элементов галогеноводородных кислот к α, β-ненасыщенным карбоксильным кислотам:

$$CH_2=CH-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$$

$$\downarrow +H^+$$

$$\text{I}\quad CH_3-\overset{+}{C}H-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH \qquad \overset{+}{C}H_2-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH\quad \text{II}$$

$$\downarrow +Cl^- \qquad\qquad \downarrow +Cl^-$$

$$CH_3-CHCl-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH \qquad CH_2Cl-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$$

побочный продукт — основной продукт

Хотя в ионе карбония (I) три α-C—H-связи участвуют в гиперконъюгации, а в ионе II — всего две, последний оказывается все же более стабильным. Дело в том, что ион карбония I дестабилизован индукционным взаимодействием электроотрицательной карбоксильной группы с этилкарбониевой группой $CH_3-\overset{+}{C}H-$, на первом атоме которой расположен положительный заряд.

2. Гидратация кратной связи. В водных растворах минеральных кислот, анионы которых обладают малой поляризуемостью (относительно жестки), единственным достаточно активным нуклеофилом оказывается вода. В этих условиях ион карбония, возникший в результате протонирования π-основания, взаимодействует с водой и образуется продукт присоединения элементов воды к кратной связи

$$-C=C- \xrightarrow{+H^+} -CH-\overset{+}{C}- \xrightarrow{+H_2O} -CH-C(\overset{+}{O}H_2)- \xrightarrow{-H^+} -CH-C(OH)-$$

Такая брутто-реакция называется гидратацией двойной связи. При гидратации тройной связи (реакция Кучерова) возникает енол, изомеризующийся в альдегид или кетон (кето-енольное равновесие)

$$H-C\equiv C-H \xrightarrow{+H^+} H-\underset{}{C}(H)=\overset{+}{C}-H \xrightarrow[-H^+]{+H_2O} H_2C=CH-OH \longrightarrow CH_3-C(=O)-H$$

$$R-C\equiv C-H \xrightarrow{+H^+} R-\overset{+}{C}=CH_2 \xrightarrow[-H^+]{+H_2O} R-C(OH)=CH_2 \longrightarrow R-C(=O)-CH_3$$

Направление присоединения элементов воды определяется стабильностью промежуточного иона карбония, как и в случае присоединения элементов галогеноводородных кислот.

3. Реакции присоединения, инициированные электрофильной атакой молекулярных галогенов. Электрофильная атака молекулярного галогена аналогична протонированию кратной С—С-связи. Возникающий на первой стадии ион карбония присоединяет тот или иной нуклеофил, превращаясь в конечный продукт реакции. Результат определяется тем, какой из имеющихся в реакционной среде нуклеофилов оказывается наиболее активным. При этом возможны следующие важнейшие варианты.

Если в реакционной среде вообще отсутствуют какие-либо «готовые» нуклеофилы, например при реакциях галогенов с чистыми алканами или алкинами, единственным доступным нуклеофилом оказывается галогенид-ион, возникающий на первой стадии. В этом случае происходит как бы присоединение молекулы брома за счет разрыва π-связи:

$$-C=C- \xrightarrow{+Br_2} -C(Br)-\overset{+}{C}- + Br^-: \longrightarrow -C(Br)-C(Br)-$$

или

$$-C\equiv C- \xrightarrow{+Cl_2} -C(Cl)=\overset{+}{C}- + Cl^-: \longrightarrow -C(Cl)=C(Cl)- \xrightarrow{+Cl_2}$$

$$\longrightarrow -CCl_2-\overset{+}{C}Cl- + Cl^-: \longrightarrow -CCl_2-CCl_2-$$

Если реакция с молекулярным галогеном идет в нуклеофильном растворителе, например в воде, то ее можно направить в сторону присоединения галогена, создавая в среде повышенную концентрацию галогенид-ионов (добавляя соответствующую соль). Галогенид-ионы, будучи мягкими нуклеофилами, реагируют с электрофильным углеродом быстрее, чем жесткий нуклеофил — вода, поэтому избыток воды не является помехой. Таким путем можно легко получить смешанные полигалогениды. Для этого достаточно, например, провести реакцию, пропуская Cl_2 через достаточно концентрированный водный раствор KI, в который добавлено соединение с двойной связью:

$$-\underset{|}{C}{=}\underset{|}{C}- \xrightarrow[-Cl:^-]{+Cl_2} -\underset{|}{\overset{Cl}{\overset{|}{C}}}-\underset{|}{\overset{+}{C}}- \xrightarrow{+I:^-} -\underset{|}{\overset{Cl}{\overset{|}{C}}}-\underset{|}{\overset{I}{\overset{|}{C}}}-$$

Если соль галогенида не добавлена, то большой избыток воды подавляет действие того небольшого количества галогенид-иона, которое образуется на первой стадии реакции. В таком случае на второй стадии идет реакция иона карбония с водой в качестве нуклеофила:

$$-\underset{|}{C}{=}\underset{|}{C}- \xrightarrow[-Cl:^-]{+Cl_2} -\underset{|}{\overset{Cl}{\overset{|}{C}}}-\underset{|}{\overset{+}{C}}- \xrightarrow[-H^+]{+H_2O} -\underset{|}{\overset{Cl}{\overset{|}{C}}}-\underset{|}{\overset{OH}{\overset{|}{C}}}-$$

В итоге образуется α-гидроксигалогенид, или галогенгидрин.

Еще более эффективно можно направить реакцию в сторону образования галогенгидрина, если ее проводить в щелочной среде:

$$-\underset{|}{C}{=}\underset{|}{C}- \xrightarrow[-Br:^-]{+Br_2} -\underset{|}{\overset{Br}{\overset{|}{C}}}-\underset{|}{\overset{+}{C}}- \xrightarrow{+:OH^-} -\underset{|}{\overset{Br}{\overset{|}{C}}}-\underset{|}{\overset{OH}{\overset{|}{C}}}-$$

В спиртовой среде, особенно в присутствии соответствующего алкоголята, образуются α-галогенированные простые эфиры:

$$-\underset{|}{C}{=}\underset{|}{C}- \xrightarrow[-Cl:^-]{+Cl_2} -\underset{|}{\overset{Cl}{\overset{|}{C}}}-\underset{|}{\overset{+}{C}}- \xrightarrow{+RO:^-} -\underset{|}{\overset{Cl}{\overset{|}{C}}}-\underset{|}{\overset{OR}{\overset{|}{C}}}-$$

Аналогичным образом можно управлять второй стадией путем добавки других нуклеофилов.

При реакции соединений с тройной связью с молекулярным галогеном в щелочном водном растворе образуется α-галогеноальдегид или α-галогенокетон:

$$-C{\equiv}C- \xrightarrow[-Cl]{Cl_2} -\overset{Cl}{\overset{|}{C}}{=}\overset{+}{C}- \xrightarrow{+:OH^-} \underset{\text{енол}}{-\overset{Cl}{\overset{|}{C}}{=}\overset{OH}{\overset{|}{C}}-} \longrightarrow -\overset{Cl}{\overset{|}{CH}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$$

Направление присоединения в реакциях, инициированных электрофильной атакой со стороны молекулярного галогена, также определяется критерием большей стабильности иона карбония, образующегося в качестве промежуточного продукта.

3. ЭЛЕКТРОФИЛЬНОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ К ЕНОЛАМ, ЕНОЛЯТНЫМ ИОНАМ И ВИНИЛОВЫМ ЭФИРАМ

Нуклеофильность двойной связи в енолах значительно повышена вследствие полярного сопряжения гидроксила ($+R$-заместитель) с возникающим карбониевым центром в активированном состоянии:

$$E^{\delta+} + -C{=}C-OH \longrightarrow E\cdots\cdots C\cdots\cdots \overset{+}{C}-\ddot{O}H$$

Поэтому электрофильная атака молекулы енола осуществляется легко. Даже в случае таутомерного равновесия, сильно смещенного в сторону карбонильной формы, каждая возникающая молекула енола все же успевает прореагировать с молекулой галогена, прежде чем опять превратиться в карбонильное соединение. Центр нуклеофильности у sp^2-углерода принадлежит к числу мягких и реагирует быстрее с галогеном, который относится к мягким электрофилам, чем с жестким протоном.

Возникающий при этом «ион карбония» идентичен сопряженной кислоте карбонильного соединения, в которое он быстро превращается, отдавая протон. В итоге происходит замещение α-водородного атома карбонильного соединения галогеном:

$$-\overset{H}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}- \longrightarrow -\underset{|}{C}{=}\overset{OH}{\overset{|}{C}}- \xrightarrow{+I_2} -\overset{I}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}-\overset{+OH}{\overset{\|}{C}}- \xrightarrow{-H^+} -\overset{I}{\overset{|}{C}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$$

Аналогично могут замещаться на галоген и оставшиеся α-водородные атомы карбонильных соединений.

К числу особо активных нуклеофилов относятся енолятные ионы. Они способны взаимодействовать с разнообразными электрофилами, участвуя в том числе и в процессах типа S_N1 и S_N2. В результате происходит возникновение новой углерод-углеродной связи — С—С-конденсация:

$$-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\overset{H}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}- \xrightarrow{-H^+} -\overset{O:^-}{\overset{|}{C}}{=}\overset{\delta-}{C}- \xrightarrow{+R-Br} -\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\underset{|}{\overset{|}{C}}-R + Br^-$$

С галогенами енолятные ионы реагируют еще быстрее, чем енолы.

В виниловых эфирах также имеется активный центр основности и нуклеофильности на sp^2-углероде:

$$CH_2{=}CH-\ddot{O}-R \leftrightarrow \bar{\bar{C}}H_2-CH{=}O^+-R$$

Возникающий при протонировании или присоединении электрофила ион карбония сильно стабилизирован полярным резонансом. Это относится и к соответствующему активированному состоянию.

Вторая стадия взаимодействия с нуклеофилом не всегда приводит к образованию устойчивого продукта, если реакционный центр этого нуклеофила обладает более чем одной неподеленной электронной парой, так как возникают условия выталкивания. Например, образовавшиеся

в результате присоединения галогеноводородных кислот α-галогенированные простые эфиры легко разлагаются с регенерацией исходного винилового эфира:

$$CH_2{=}CH{-}\ddot{O}{-}R \underset{}{\overset{+H^+}{\rightleftarrows}} CH_3{-}\overset{+}{C}H{-}\ddot{O}{-}R \overset{+Cl^-}{\rightleftarrows} CH_3{-}CH(Cl){-}\ddot{O}{-}R$$

Гидратация виниловых эфиров приводит к образованию неустойчивых полуацеталей

$$CH_2{=}CH{-}OR \xrightarrow{+H_2O} CH_3{-}CH(OH){-}OR \rightleftarrows CH_3{-}CH(O^-){-}\overset{+}{H}OR \xrightarrow{-ROH} CH_3{-}\overset{H}{C}{=}O$$

Если вторая стадия представляет собой реакцию с соединением, центр нуклеофильности которого находится на атоме углерода, образуется углерод-углеродная связь. В качестве такого нуклеофила может выступать также и вторая молекула винилового эфира:

$$CH_3{-}\overset{+}{C}H{-}OR + CH_2{=}CH{-}\ddot{O}R \longrightarrow CH_3{-}CH(OR){-}CH_2{-}\overset{+}{C}H{-}OR$$

Образовавшийся ион карбония реагирует со следующей молекулой винилового эфира и т. д., пока не образуется длинная цепь полимера:

$$\left[{-}CH_2{-}CH(OR){-}\right]_x$$

Такой цепной механизм называется *катионной полимеризацией*.

4. ЭЛЕКТРОФИЛЬНОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ К СОПРЯЖЕННЫМ ДВОЙНЫМ СВЯЗЯМ

В результате электрофильной атаки на диен с сопряженными двойными связями возникает ион карбония, в котором благодаря резонансу в катионной аллильной системе имеется два карбониевых центра электрофильности. Поэтому присоединение нуклеофила во второй стадии может идти двумя путями — как «нормальное» 1,2- и как 1,4-присоединение

$$-\overset{|}{C}{=}\overset{|}{C}{-}\overset{|}{C}{=}\overset{|}{C}- \xrightarrow{+Br_2} -\overset{Br}{\overset{|}{C}}-\overset{^1/_2+}{C}\cdots C\cdots\overset{^1/_2+}{C}- + Br{:}^- \longrightarrow$$

$$\longrightarrow -\overset{Br}{\overset{|}{C}}-\overset{Br}{\overset{|}{C}}-C{=}C- \; + \; -\overset{Br}{\overset{|}{C}}-C{=}C-\overset{Br}{\overset{|}{C}}-$$

продукт 1,2-присоединения   продукт 1,4-присоединения

Часто идет преимущественно 1,4-присоединение.

5. ПРЕПАРАТИВНОЕ ПРИМЕНЕНИЕ РЕАКЦИЙ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ К КРАТНЫМ С—С-СВЯЗЯМ

Присоединение элементов галогеноводородных кислот к алкенам — важный общий метод введения галогена в молекулу. Осуществляя эту реакцию с алкинами, можно получить дигалогениды с двумя галогенами у одного и того же атома углерода.

Гидратация двойной связи является общим методом введения в молекулу спиртового гидроксила. При гидратации тройной связи из ацетилена можно получить ацетальдегид, а из остальных алкинов — соответствующие кетоны.

Присоединение галогенов к двойной связи — общий метод получения дигалогенидов с атомами галогена у соседних атомов углерода. Из алкинов таким путем получаются тетрагалогениды.

Комбинация присоединения галогена к двойной связи с двукратным E_N2-элиминированием — общий метод введения тройной связи в молекулу:

$$-\underset{H}{C}=\underset{H}{C}- \xrightarrow{+Br_2} -\underset{H}{\overset{Br}{C}}-\underset{H}{\overset{Br}{C}}- \xrightarrow{E_N2} -\overset{Br}{C}=\underset{H}{C}- \xrightarrow{E_N2} -C\equiv C-$$

Глава XX

РЕАКЦИИ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ В АРОМАТИЧЕСКОМ ЯДРЕ

1. ОБЩАЯ СХЕМА РЕАКЦИИ

Электрофильная атака π-связи возможна и в ароматических соединениях. В принципе такая атака ничем не отличается от электрофильной атаки двойной или тройной связи. Образовавшийся π-комплекс также может превращаться в σ-комплекс — ион карбония. Однако образование σ-комплекса связано в случае ароматических систем с исчезновением ароматического характера цикла, хотя положительный заряд в нем и сильно делокализован вследствие полярного резонанса:

$$C_6H_6 + E^{\Delta +} \rightleftarrows [C_6H_6 \rightarrow E]^{+} \rightleftarrows$$

$$\rightleftarrows \left[C_6H_6E^{+} \longleftrightarrow C_6H_6E^{+} \longleftrightarrow C_6H_6E^{+} \right] \equiv (\oplus)\!<^{E}_{H}$$

Продукт присоединения электрофила является сильной карбокислотой с центром кислотности у атома углерода, соединенного с электроположительной уходящей группой, соответствующей атакующему электрофилу. При образовании сопряженного основания этой кислоты восстанавливается ароматический цикл:

$$C_6H_5^{+}(E)(H) \xrightarrow{-H^+} C_6H_5{-}E$$

В результате последовательного осуществления этих двух стадий атом водорода, связанный с sp^2-углеродом ароматического цикла, замещается на электроположительную уходящую группу E—, соответствующую атакующему электрофилу $E^{\delta+}$. Если группа E – оказывается заряженной, то она превращается в нейтральную в результате быстрых вторичных процессов.

Описанный тип реакций называется электрофильным замещением в ароматическом ядре. Оно чрезвычайно характерно для любых ароматических соединений. Осуществление электрофильного замещения вместо электрофильного присоединения является одним из основных экспериментально наблюдаемых признаков ароматичности.

2. НАИБОЛЕЕ ВАЖНЫЕ ЧАСТНЫЕ СЛУЧАИ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ

Реакции электрофильного замещения в ароматическом ядре классифицируют в зависимости от характера группы E—, замещающей водород в ароматическом цикле.

1. **Галогенирование.** Атакующим нуклеофилом является молекула галогена (Cl_2 или Br_2), поляризованная электрофильным катализатором или стенками сосуда. В качестве легко доступных катализаторов можно использовать $FeCl_3$ или $FeBr_3$, возникающие при добавлении к реакционной смеси железных опилок. В той же роли благодаря наличию вакантных валентных орбиталей может выступать I_2.

При галогенировании в среде, лишенной нуклеофильных добавок, в качестве акцептора протона выступает ион галогена, образующийся на первой стадии, и выделяется галогеноводородная кислота:

$$C_6H_6 + Cl_2 \longrightarrow C_6H_6^{+}(Cl)(H) + Cl^- \longrightarrow C_6H_5{-}Cl + HCl$$

Так, бромирование нафталена или тетралина используется в качестве препаративного метода получения сухого бромистого водорода.

2. **Нитрование.** Конечным результатом реакции нитрования является замещение водорода нитрогруппой, т. е. возникновение ароматического нитросоединения. В качестве электрофила выступают ионы нитрония NO_2^+, возникающие в смеси концентрированных серной

и азотной кислот (нитрующая смесь), где HNO_3 проявляет свойства вторичного основания:

$$C_6H_6 + NO_2^+ \longrightarrow [C_6H_6(NO_2)]^+ \xrightarrow{-H^+} C_6H_5{-}NO_2$$

Скорость реакции пропорциональна концентрации ионов нитрония. Поэтому процесс нитрования ускоряется при повышении кислотности нитрующей смеси и уменьшении в ней содержания воды. Вода же, возникающая в ходе реакции, играет роль ингибитора вследствие сдвига равновесия влево:

$$HNO_3 + H^+ \rightleftarrows NO_2^+ + H_2O$$

3. Сульфирование. В результате различных вариантов реакции сульфирования возникают ароматические сульфокислоты. В качестве сульфирующих агентов (электрофилов) могут выступать SO_3 (в олеуме), протонированная форма серной кислоты $H_3SO_4^+$ и хлорсульфоновая кислота HSO_3Cl:

$$C_6H_6 + SO_3 \longrightarrow C_6H_6{-}S^{2+}(O^-)_3 \longrightarrow C_6H_5{-}S^{2+}(O^-)_2{-}OH$$

$$C_6H_6 + HO{-}S^{2+}(O^-)_2{-}OH_2^+ \longrightarrow [C_6H_6{-}S^+(OH)(\overset{+}{O}H_2)(O^-)_2] \xrightarrow{-H_2O,\ -H^+} C_6H_5{-}SO_2OH$$

$$C_6H_6 + HO{-}S^{2+}(O^-)_2{-}Cl \longrightarrow [C_6H_6{-}S^+(HO)(Cl)(O^-)_2] \xrightarrow{-Cl^-,\ -H^+} C_6H_5{-}SO_2OH$$

Две последние реакции могут также осуществляться не путем промежуточного присоединения к атому серы, а как прямое замещение типа S_N2 у атома серы.

Поскольку ионы $H_3SO_4^+$ присутствуют в заметной концентрации лишь в высококислотных средах, то и сульфирование осуществляется с достаточной скоростью только в концентрированной серной кислоте или в олеуме.

Если используемую в качестве сульфирующего агента HSO_3Cl взять в достаточном избытке, то после относительно быстрой стадии сульфирования следует более медленное кислотно-каталитическое образование сульфохлорида $ArSO_2Cl$ (см. стр. 373). Соответствующая брутто-реакция называется *хлорсульфированием*.

4. Алкилирование и ацилирование ароматических соединений по Фриделю-Крафтсу. Метод Фриделя—Крафтса основан на резком повышении электрофильности алкилгалогенидов и галогенангидридов карбоксильных кислот при комплексообразовании с безводным $AlCl_3$ или другой аналогичной апротонной кислотой. Используя $AlCl_3$ или другие апротонные кислоты совместно с алкенами, можно генерировать соответствующие ионы карбония, также способные к электрофильной атаке ароматического углерода. Возможно несколько вариантов реакций этого типа.

1) Алкилирование алкилгалогенидами:

$$R—Cl + AlCl_3 \rightleftharpoons R \rightarrow \overset{+}{Cl} \rightarrow \overset{-}{Al}Cl_3$$

$$C_6H_6 + R \rightarrow \overset{+}{Cl} \rightarrow AlCl_3 \longrightarrow [C_6H_6R]^{+} \text{ (σ-комплекс: } \overset{+}{C_6H_5}\text{ с }R\text{ и }H) + AlCl_3 + Cl^{-} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow C_6H_5—R + HCl + AlCl_3$$

2) Алкилирование алкенами:

$$CH_2{=}CH—R + AlCl_3 \longrightarrow \overset{-}{Al}Cl_3—CH_2—\overset{+}{C}H—R$$

$$C_6H_6 + AlCl_3—CH_2—\overset{+}{C}H—R \longrightarrow [C_6H_6—CH(R)—CH_2—\overset{-}{Al}Cl_3]^{+} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow C_6H_5—CH(R)—CH_3 + AlCl_3$$

Наряду с алкилированием, катализированным безводным $AlCl_3$, в достаточно кислой среде (водные растворы серной кислоты и т. д.), возможно алкилирование ионами карбония, образованными из

алкенов, выступающих в качестве π-оснований. Для инициирования этой реакции годится любой способ генерирования ионов карбония.

3) Ацилирование галогенангидридами карбоксильных кислот

$$R{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}{-}Cl + AlCl_3 \rightleftarrows R{-}\overset{\overset{\displaystyle \overset{+}{O}\rightarrow\overline{A}lCl_3}{\|}}{C}{-}Cl$$

$$C_6H_6 + R{-}\overset{\overset{\displaystyle \overset{+}{O}\rightarrow\overline{A}lCl_3}{\|}}{C}{-}Cl \longrightarrow {+}\langle C_6H_5 \rangle{-}\overset{H\ \ R}{\underset{Cl}{C}}{-}O{-}\overline{A}lCl_3 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow C_6H_5{-}\overset{R}{\overset{|}{C}}{=}O + AlCl_3 + HCl$$

Равновесие комплексообразования как между ацилгалогенидом и $AlCl_3$, так и с участием кетона, образующегося в качестве конечного продукта, сдвинуто в сторону образования кислотно-основного комплекса. Поэтому для реакции требуется эквивалентное ацилгалогениду количество $AlCl_3$. В результате низкой основности алкилгалогенидов и алкенов равновесие их комплексообразования сдвинуто в сторону диссоциации комплекса. Поэтому для осуществления алкилирования по Фриделю — Крафтсу достаточно присутствия небольшой (каталитической) добавки $AlCl_3$.

Фосген, являясь галогенангидридом двухосновной угольной кислоты, способен к ацилированию двух ароматических ядер:

$$2\,C_6H_6 + Cl{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}{-}Cl \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}{-}C_6H_5 + 2HCl$$

Ракции Фриделя — Крафтса — типичный пример катализа апротонными кислотами.

5. Реакции азосочетания. Ароматические ионы диазония также являются электрофильными реагентами, хотя и относительно менее активными. С достаточной для препаративных целей скоростью они способны атаковать только ароматические ядра, активированные соответствующими $+R$-заместителями:

$$Ar{-}\overset{+}{N}{\equiv}N{:} + C_6H_5{-}\underset{+R}{X} \rightarrow Ar{-}N{=}N{-}\overset{H}{\langle C_6H_5^{+}\rangle}{-}X \xrightarrow{-H^+}$$

$$\longrightarrow Ar{-}N{=}N{-}C_6H_4{-}X$$

Такие реакции называются *азосочетанием*. В результате азосочетания образуются ароматические азосоединения, в том числе азокрасители.

6. Замещение триалкилсилильной группы. Группа $—SiR_3$ менее электроотрицательна, чем атом водорода. В то же время она является $—R$-заместителем (d-орбитали атома Si). Поэтому группа SiR_3 инактивирует o- и n-положения фенильной группы (см. ниже) и наиболее активным нуклеофильным центром ароматического ядра оказывается атом углерода, связанный с триалкилсилильной группой. Этим обусловливается возможность электрофильного замещения группы $—SiR_3$, связанной с ароматическим ядром. Характерным примером такого рода является *реакция протодесилирования*:

$$C_6H_5—SiR_3 \xrightarrow{+H^+} [C_6H_5(H)(SiR_3)]^+ \xrightarrow{+H_2O:} C_6H_5—H + R_3SiOH + H^+$$

Вторая стадия этой реакции представляет собой нуклеофильное замещение у атома Si $[S_N2(Si)]$, способного по электрофильности конкурировать с атомом водорода, что обусловлено наличием у атома Si d-орбиталей.

3. ВЛИЯНИЕ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ И ГЕТЕРОАТОМОВ В АРОМАТИЧЕСКОМ ЯДРЕ НА ЭЛЕКТРОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ

В незамещенном бензене все шесть атомов углерода проявляют одинаковую активность в качестве нуклеофильных центров. Введение заместителей в бензеновое ядро вызывает в нем перераспределение электронного заряда в соответствии со свойственными каждому заместителю электронными эффектами. Это приводит к изменению нуклеофильности ароматического ядра, причем по-разному для разных положений относительно заместителя. При этом важно выяснить, как изменяется нуклеофильность самого активного положения в результате введения заместителя в ядро. Кроме того, представляет интерес относительная нуклеофильность разных положений. Поскольку электрофильное замещение бензена с заместителем в ядре осуществляется в условиях конкурирующей нуклеофильной атаки на разные положения, то новый заместитель ориентируется преимущественно в наиболее активное положение.

Как правило, нуклеофильность центра на ароматическом углеродном атоме тем выше, чем больше локализован на этом атоме отрицательный заряд. Поэтому высокая эффективная электроотрицательность и $—R$-характер заместителей уменьшают, а $+R$-характер повышает активность замещенного бензена в реакциях электрофильного замещения.

По существу, определяющим фактором является стабильность активированного состояния, которое в данном случае может быть моделировано соответствующим σ-комплексом — продуктом взаимодействия

ароматического соединения с атакующим электрофилом. Если реакционный центр в замещенном бензене находится в *о*- или *п*-положении относительно $+R$-заместителя, имеется возможность для дополнительной делокализации положительного заряда:

Для *м*-положения подобный полярный резонанс между заместителем и карбониевым центром отсутствует. Поэтому в случае $+R$-заместителя электрофильная атака направлена преимущественно в *о*- и *п*-положения.

Если электрофильная атака направлена в *о*- или *п*-положении относительно $-R$-заместителя, то резонансное взаимодействие последнего с π-электронной системой реакционного центра в активированном состоянии практически отсутствует. В активированном состоянии реакционный центр обладает характером $-R$-группы типа иона карбония и не способен к резонансному взаимодействию с $-R$-заместителем:

Если реакционный центр и заместитель находятся в *м*-положении, для модели активированного состояния невозможно написать каноническую структуру со свободной орбиталью и положительным зарядом на атоме углерода, к которому примыкает заместитель:

Следовательно, в этом случае реакционный центр не обладает $-R$-характером и возможно резонансное взаимодействие между $-R$-заместителем и π-электронной системой реакционного центра в активированном состоянии. Это приводит к меньшей дестабилизации последнего по сравнению с активированными состояниями для реакционного центра в *о*- и *п*-положениях относительно $-R$-заместителя. Такое резонансное взаимодействие отражается следующими предельными структурами:

Поэтому электрофильная атака направлена преимущественно в *м*-положение относительно —*R*-заместителя.

С практической точки зрения, проще исследовать электронное влияние заместителей на распределение заряда в исходном состоянии.

Более детальная классификация заместителей по их влиянию на электрофильное замещение в ароматическом ядре выглядит следующим образом:

1. +*I*-, +*R*-заместители. К ним относятся отрицательно заряженные заместители: — O:$^-$, —S:$^-$ и т. д., а также все алкильные радикалы, +*R*-свойства которых обусловлены гиперконъюгацией. Так как электроотрицательность таких заместителей меньше, чем у атомов водорода, это приводит к некоторому увеличению отрицательного заряда во всех положениях ароматического ядра. +*R*-Эффект обусловливает появление отрицательных зарядов и частичных неподеленных электронных пар в *о*- и *п*-положениях относительно заместителя:

Благодаря этому *о*- и *п*-положения в толуене оказываются более активными, чем *м*-положения. Однако последние все же более активны, чем в бензене, поэтому рассматриваемую группу заместителей называют *о*- и *п-ориентантами*, *активирующими ароматическое ядро*. В смеси продуктов реакции больше всего *о*- и *п*-замещенных производных исходного соединения, *м*-замещенное присутствует в существенно меньших количествах.

При оценке относительных количеств *о*-, *м*- и *п*-замещенных производных следует иметь в виду также статистический фактор, поскольку существует по два *о*- и *м*-положения и только одно *п*-положение. Поэтому при условии одинаковой активности *о*- и *п*-положений *о*-замещенного продукта образуется в два раза больше, чем *п*-замещенного: отношение (*о*-/*п*-) = 2.

Индукционное влияние действует на *о*-положение сильнее, чем на более удаленное *п*-положение, влияние полярного сопряжения можно принять для обоих положений одинаковым. Поэтому в случае +*I*-, +*R*-заместителей *о*-положение обладает большей активностью, чем *п*-положение, и отношение *о*-/*п*- должно несколько превышать 2.

В качестве примера приведем нитрование толуена. Эта реакция идет с подходящей для синтеза скоростью при более низкой температуре и при меньшем содержании концентрированной H_2SO_4 в нитрующей смеси, чем это необходимо для успешного нитрования бензена, что указывает на активацию ароматического ядра заместителем CH_3. Возникает смесь *о*- и *п*-нитротолуенов с небольшой примесью *м*-производного:

CH_3 $\xrightarrow{+HNO_3}$ CH_3, NO_2 + CH_3, NO_2 + CH_3, NO_2

66% 31% 3%

2. —*I*, +*R*-заместители. В эту групппу входят электроотрицательные +*R*-заместители. Их индукционное взаимодействие с ароматическим ядром понижает активность всех положений в ядре. +*R*-Эффект повышает активность *о*- и *п*-положений. В зависимости от соотношения этих противоположных влияний возможны два варианта.

Если инактивирующее влияние индукционного эффекта превышает активирующее действие +*R*-эффекта, все положения менее активны, чем в незамещенном бензене. Однако вследствие +*R*-эффекта дезактивация *о*- и *п*-положений меньше, чем *м*-положений. Поэтому ориентация электрофильного замещения происходит преимущественно в *о*- и *п*-положениях. Следовательно, заместители этой группы являются *инактивирующими о- и п-ориентантами*. К ним относятся галогены Cl, Br и I. Вследствие более сильного индукционного влияния на *о*-положение отношение *о*-/*п*-<2.

Если инактивирующее индукционное влияние менее интенсивно, чем активирующее действие +*R*-эффекта, *о*- и *п*-положения более активны, чем в незамещенном бензене. К числу таких заместителей, относящихся, подобно +*I*, +*R*-заместителям, к группе *активирующих о- и п-ориентантов*, принадлежат $—NH_2$, —NHR, $—NR_2$, —OH, —OR, —SH, —SR. Для —F превышение +*R*-эффекта над индукционным в *п*-положении уже достаточно мало́. Отношение *о*-/*п*-<2, но больше, чем для инактивирующих *о*- и *п*-ориентантов.

В связи с активирующим влиянием заместителей, принадлежащих к числу активирующих *о*- и *п*-ориентантов, электрофильное замещение соответствующих производных бензена следует проводить осторожно, избегая слишком бурной реакции, сопровождающейся повышением температуры (реакция экзотермична) и потерей контроля над ходом процесса: возможно либо повторное замещение в ядре, либо, в случае NH_2- и OH-групп, ускорение побочных процессов окисления, вследствие чего резко падает выход желаемого продукта.

Если электрофильное замещение протекает в кислой среде, как например, в случае нитрования или сульфирования, или в присутствии сильной апротонной кислоты (в реакции Фриделя — Крафтса), то возникают осложнения в связи с тем, что рассматриваемые +*R*-заместители являются одновременно центрами основности. Вследствие кислотно-основного взаимодействия такие заместители превращаются при этом в группы, обладающие вместо +*R*-характера —*R*-свойствами

NH_2 $\underset{}{\overset{+H^+}{\rightleftharpoons}}$ NH_3^+ OCH_3 $\underset{}{\overset{+AlCl_3}{\rightleftharpoons}}$ $CH_3—\overset{+}{O}\rightarrow\overset{-}{Al}Cl_3$

3. **—I, —R-заместители.** Наряду с инактивирующим влиянием индукционного эффекта, —R-эффект приводит к дополнительной инактивации *о-* и *п-*положений:

Поэтому такие заместители образуют группу *инактивирующих м-ориентантов,* поскольку при электрофильном замещении образуется преимущественно *м*-замещенный продукт. К таким заместителям относятся —NO, —NO_2, —CHO, —COR, —COOR, —CN, —SO_2OH, —SO_2OR, а также положительно заряженные группы —NH_3^+, —NR_3^+ и т. д.

Электрофильное замещение производных бензена с этими инактивирующими заместителями следует проводить при условиях, способствующих увеличению скорости реакции: более высокая температура, большая концентрация атакующего электрофила.

Следует добавить, что электрофильное замещение в *о*-положении к заместителю, уже присутствующему в бензеновом ядре, связано со стерическими препятствиями. Вследствие этого активность *о*-положения уменьшается при увеличении размеров как ориентирующего заместителя, так и атакующего электрофильного реагента. Поэтому отношение *о-/п-* часто бывает меньше, чем этого можно ожидать, исходя из учета только электронных эффектов, как это было сделано выше.

При наличии нескольких заместителей в цикле бензена их ориентирующее влияние может быть согласованным (ориентируют в одни и те же положения) или противодействующим друг другу (ориентируют в разные положения). В первом случае главные продукты реакции легко прогнозируются, во втором случае возникает смесь всевозможных продуктов и предсказание результатов в рамках качественной

Схема ступенчатого нитрования толуена

теории затруднительно. Проблема одновременного ориентирующего влияния нескольких заместителей возникает и в связи с последовательным ступенчатым замещением под воздействием одного и того же электрофильного реагента.

В качестве примера согласованной ориентации несколькими заместителями на стр. 335 приведена схема ступенчатого нитрования толуена.

Введение каждой новой нитрогруппы осуществляется в *о*- или *п*-положение относительно —CH_3 и в *м*-положение относительно ранее введенных нитрогрупп. Конечным продуктом является 2,4,6-тринитротолуен (тротил, тол) — известное взрывчатое вещество.

Примером противодействующей ориентации может служить ступенчатое хлорирование хлорбензена. При этом возникает смесь всевозможных продуктов замещения:

Если противодействующее влияние оказывают *о*-, *п*- и *м*-ориентанты, присутствующие в ароматическом цикле, преобладает влияние *о*-, *п*-ориентантов (см. схему нитрования *м*-метоксинитробензена на стр. 337).

Электрофильное замещение характерно также и для соединений с конденсированными бензеновыми ядрами. Незамещенные конденсированные системы обладают несколькими неэквивалентными положениями, в каждом из которых возможно замещение. У нафталена, например, таких положений два: α- и β-.

Ориентация электрофильного замещения в таких системах может быть предсказана исходя из следующих соображений: предельные структуры, в которых нарушается ароматичность циклов, непосред-

Схема нитрования *м*-метоксинитробензена

$\xrightarrow{HNO_3}$

главные продукты

побочный продукт

ственно не затрагиваемых замещением, обладают малым весом; поэтому более устойчиво то активированное состояние, для которого характерна бо́льшая делокализация положительного заряда в замещаемом цикле, т. е. для которого число соответствующих предельных структур больше.

Для замещения в α-положение нафталена таких предельных структур существует две:

В случае β-замещения возможна только одна предельная структура:

Следовательно, электрофильное замещение в нафталене ориентируется в более активное α-положение.

Следует заметить, что и в других системах с конденсированными бензеновыми кольцами соотношение активностей α- и β-положений такое же.

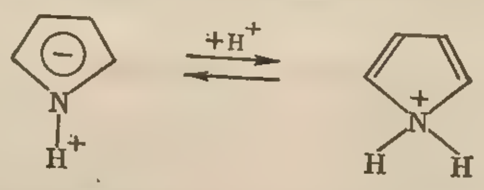
Переходим теперь к рассмотрению электрофильного замещения в ароматических гетероциклах.

Если заменить в бензене или системе с конденсированными бензеновыми ядрами фрагмент $>$CH атомом азота $>$N: , возникают дробные положительные заряды в тех же положениях, что и в случае

наличия — R-заместителя в положении, занятом гетероатомом. Для пиридина, например, получается следующее распределение зарядов, обусловленное большей электроотрицательностью азота по сравнению с углеродом:

Замещение ориентировано в β-положение.

В пятичленных ароматических гетероциклах с одним гетероатомом (пиррол, фуран, тиофен) электронная пара гетероатома, входящая в состав ароматического секстета электронов, более или менее равномерно распределена по всему циклу, вследствие чего реакции электрофильного замещения с этими соединениями идут очень легко. Однако надо иметь в виду, что в сильнокислотных средах (в условиях нитрования и сульфирования) пиррол и фуран осмоляются. Это связано, по-видимому, с исчезновением ароматического характера гетероцикла при протонировании его как основания. Возникает очень активная благодаря наличию положительного заряда диеновая система, быстро вступающая в различные реакции полимеризации:



Эта так называемая *ацидофобность* фурана и пиррола, в сочетании с их высокой активностью, требует особых предосторожностей при проведении реакции электрофильного замещения с такими ароматическими гетероциклами.

Сульфирование этих соединений все же возможно, если в качестве сульфирующего агента использовать комплексы пиридина с SO_3: $C_5H_5\overset{+}{N}—SO_3^-$.

При рассмотрении ориентации электрофильного замещения в пятичленных гетероциклах (например, в тиофене) следует отметить, что при замещении в α-положение для модели активированного состояния возможны три предельные структуры:

Для β-замещения таких структур только две:

Вследствие большей резонансной стабилизации активированного состояния происходит ориентация электрофильного замещения преимущественно в α-положение.

4. НЕКОТОРЫЕ РЕАКЦИИ, СВОЙСТВЕННЫЕ АКТИВИРОВАННОМУ АРОМАТИЧЕСКОМУ ЯДРУ

Вследствие активирующего влияния гидроксильной группы реакции электрофильного замещения в фенолах идут легко. Характерным частным случаем такого замещения является реакция фенола с формальдегидом в кислой среде, где формальдегид присутствует в виде протонированной формы (точнее — комплекса с ионом гидроксония):

$$C_6H_5OH + H_2C{=}\overset{+}{O}{-}H \longrightarrow o\text{-}HOC_6H_4{-}CH_2OH + H^+ \rightleftarrows o\text{-}HOC_6H_4{-}CH_2OH_2^+ \rightleftarrows o\text{-}HOC_6H_4{-}CH_2^+$$

$$o\text{-}HOC_6H_4{-}CH_2^+ + C_6H_5OH \longrightarrow HOC_6H_4{-}CH_2{-}C_6H_4OH + H^+$$

Молекулы фенола сшиваются посредством метиленовых мостиков в *о*- и *п*-положениях относительно гидроксильной группы и возникает высокомолекулярный продукт поликонденсации — феноло-формальдегидная смола.

Исключительно легко подвергается электрофильному замещению фенолятный ион. Сухой фенолят натрия реагирует при повышенной температуре с CO_2:

$$C_6H_5\ddot{O}^-Na^+ + O{=}\overset{\delta+}{C}{=}O\ (\delta-) \longrightarrow o\text{-}\bar{O}Na^+C_6H_4{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}OH \xrightarrow{+C_6H_5ONa} o\text{-}NaOC_6H_4{-}COONa + C_6H_5OH$$

При подкислении продукта реакции образуется салициловая кислота:

$$o\text{-}NaOC_6H_4{-}COONa \xrightarrow{+2\,HCl} o\text{-}HOC_6H_4{-}COOH + 2\,NaCl$$

Азотистая кислота, по аналогии с азотной, обладает свойствами вторичного основания:

$$ON{-}OH + H^+ \rightleftarrows NO^+ + H_2O$$

Нитрозильные катионы NO^+ способны участвовать в электрофильном замещении у ароматического углерода при наличии в ароматическом ядре таких активирующих заместителей, как —OH или $—N(CH_3)_2$. При таком нитрозировании образуются ароматические нитрозосоединения:

$$HO-C_6H_4 + HNO_2 \longrightarrow HO-C_6H_4-NO \rightleftarrows O{=}C_6H_4{=}N-OH + H_2O$$

$$(CH_3)_2N-C_6H_5 + HNO_2 \longrightarrow (CH_3)_2N-C_6H_4-NO + H_2O$$

Глава XXI
НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ К ПОЛЯРНЫМ π-СВЯЗЯМ

1. ПРИСОЕДИНЕНИЕ К КАРБОНИЛЬНОЙ ГРУППЕ И ВОЗМОЖНЫЕ ПОСЛЕДУЮЩИЕ СТАДИИ

Благодаря наличию дробного положительного заряда и частично вакантной орбитали на карбонильном углероде расположен типичный центр электрофильности:

$$\overset{\delta+}{-C}{=}\overset{\delta-}{O} \quad \text{или} \quad -C{=}O \longleftrightarrow -\overset{+}{C}-\overset{-}{\ddot{O}}:$$

Из второй предельной структуры следует, что карбонильная группа неотличима от иона карбония, в котором с положительно заряженным углеродом связан отрицательно заряженный кислород. Исходя из этой предельной структуры можно заключить, что *карбонильным соединениям свойственны все реакции, характерные для ионов карбония*. Действительно, они способны как к взаимодействию с различными нуклеофилами, так и к перегруппировкам с миграцией заместителей и проявлению карбокислотных свойств. Особенности конечного результата обусловлены присутствием отрицательно заряженного атома кислорода, обладающего свойствами сильноосновного центра и активной выталкивающей группы.

Обратимое взаимодействие карбонильных соединений с нуклеофилами осуществляется по схеме:

$$Y:^{\Delta-} + -C{=}O \rightleftarrows Y-\underset{|}{\overset{|}{C}}-\ddot{O}^-$$

Дальнейшая судьба продукта присоединения нуклеофила зависит от строения карбонильного соединения.

Продукты присоединения нуклеофилов к альдегидам и кетонам содержат только одну электроотрицательную уходящую группу, соответствующую атаковавшему нуклеофилу. Поэтому единственной возможностью избежать диссоциации с образованием исходных продуктов под влиянием выталкивающего действия отрицательно заряженного атома кислорода является присоединение протона к атому кислорода. Для этого необходимо присутствие в реакционной среде хотя бы слабой кислоты. Наличие и характер последующих стадий зависит от природы атакующего нуклеофила.

Если карбонильное соединение является сложным эфиром, галогенангидридом или амидом карбоксильной кислоты и т. д., то в продукте его взаимодействия с нуклеофилом имеется две электроотрицательные уходящие группы. При последующей гетеролитической диссоциации может отщепиться та из них, которая имелась в исходном соединении. При этом возникает новое карбонильное соединение и конечным результатом является нуклеофильное замещение у карбонильного sp^2-углеродного атома:

$$Y:'^{\delta-} + R{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}{-}Y \rightleftharpoons Y'{-}\underset{\underset{\displaystyle R}{|}}{\overset{\overset{\displaystyle :O^-}{|}}{C}}{-}Y \longrightarrow R{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}{-}Y' + Y:^{\delta-}$$

2. НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ К АЛЬДЕГИДАМ И КЕТОНАМ

Ниже приведены схемы реакций альдегидов и кетонов с разными нуклеофилами.

1. Гидратация. Если атакующим нуклеофилом является вода или ион гидроксила, альдегиды и кетоны реагируют по схеме:

$$R{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}{-}R' + H_2O \rightleftharpoons R{-}\underset{\underset{\displaystyle {}^{+}OH_2}{|}}{\overset{\overset{\displaystyle O:^-}{|}}{C}}{-}R' \rightleftharpoons R{-}\underset{\underset{\displaystyle OH}{|}}{\overset{\overset{\displaystyle OH}{|}}{C}}{-}R'$$

$$R{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}{-}R' + :OH^- \rightleftharpoons R{-}\underset{\underset{\displaystyle OH}{|}}{\overset{\overset{\displaystyle :O^-}{|}}{C}}{-}R' \xrightleftharpoons{+H_2O} R{-}\underset{\underset{\displaystyle OH}{|}}{\overset{\overset{\displaystyle OH}{|}}{C}}{-}R' + :OH^-$$

В результате устанавливается равновесие между альдегидом или кетоном и его гидратной формой. Поскольку нуклеофильность $:OH^-$ существенно выше, чем у воды, в щелочной среде равновесие устанавливается намного быстрее, чем в нейтральной — происходит щелочной катализ.

Положение равновесия определяется для этих реакций в основном стабильностью исходного соединения. В случае альдегидов и кетонов

при этом существенную роль играет гиперконъюгация. Поэтому степень гидратации альдегидов, как правило, больше, чем у кетонов, формальдегид же находится в водном растворе на 98% в гидратной форме.

Электроотрицательные заместители в алкильных группах альдегидов или кетонов приводят к индукционной дестабилизации преимущественно исходного состояния *. В то же время в конечном состоянии возможна дополнительная резонансная стабилизация благодаря —*R*-характеру групп, в которых первый атом углерода связан с сильно электроотрицательными заместителями. Перечисленные факторы способствуют смещению равновесия в сторону образования гидратной формы. Именно поэтому трихлороэтанал (хлорал) известен в виде гидратной формы (хлоралгидрат), которая теряет воду только под действием сильных обезвоживающих агентов (например, концентрированной серной кислоты). Резонансная стабилизация хлоралгидрата отражается следующей схемой:

$$CCl_3-\underset{OH}{\overset{:OH}{C}}-H \leftrightarrow Cl_3C\!:^{-}-\underset{OH}{\overset{\overset{+}{O}H}{\overset{\|}{C}}}-H$$

В то же время в молекуле хлорала отсутствует стабилизующая гиперконъюгация.

2. Образование полуацеталей и полукеталей. Взаимодействие со спиртом в качестве нуклеофила приводит к образованию полуацеталей и полукеталей. Эти реакции аналогичны гидратации альдегидов и кетонов:

$$R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-H + R'OH \rightleftharpoons R-\underset{H}{\overset{:O^{-}}{C}}-\underset{H}{\overset{+}{O}}R' \rightleftharpoons R-\underset{H}{\overset{OH}{C}}-OR'$$

полуацеталь

$$R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-R' + R''OH \rightleftharpoons R-\underset{R'}{\overset{:O^{-}}{C}}-\overset{+}{O}R'' \rightleftharpoons R-\underset{R'}{\overset{OH}{C}}-OR''$$

полукеталь

3. Образование иминов, оксимов, гидразонов и семикарбазонов. Если центром нуклеофильности атакующего нуклеофила является атом азота, соединенный с двумя атомами водорода, реакции с альде-

* Значение σ* для $-\overset{\overset{O}{/\!/}}{C}-CH_3$ равно 1,67, в то время как для $-CH(OH)_2$ оно равно 1,05.

гидами и кетонами идут по схеме:

$$R{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}{-}R' + X{-}NH_2 \rightleftharpoons R{-}\underset{\underset{\displaystyle X{-}\overset{+}{N}H_2}{|}}{\overset{\overset{\displaystyle O^{:-}}{|}}{C}}{-}R' \rightleftharpoons R{-}\underset{\underset{\displaystyle X{-}NH}{|}}{\overset{\overset{\displaystyle OH}{|}}{C}}{-}R' \rightleftharpoons$$

$$\rightleftharpoons R{-}\underset{\underset{\displaystyle X{-}\ddot{N}}{|}}{\overset{\overset{\displaystyle \overset{+}{O}H_2}{|}}{C}}{-}R' \longrightarrow \begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!\!>C{=}N{-}X + H_2O$$

В конечном счете карбонильная группа замещается группой C=N—X, причем промежуточным ступенями служат приведенные на схеме быстрые таутомерные равновесия. В зависимости от характера нуклеофила и заместителя —X, соединенного с атомом азота, образуются классы соединений, перечисленные в табл. 58.

Таблица 58

Продукты реакции различных нуклеофилов с альдегидами и кетонами

Нуклеофил	Продукты реакции	
	с альдегидами	с кетонами
NH_3	Алдимины $R{-}\overset{\overset{\displaystyle H}{|}}{C}{=}NH$	Кетимины $R{-}\overset{\overset{\displaystyle NH}{\|}}{C}{-}R'$
Первичные амины $R''{-}NH_2$	N-Замещенные алдимины (так называемые основания Шиффа) $R{-}\overset{\overset{\displaystyle H}{|}}{C}{=}N{-}R''$	N-Замещенные кетимины $R{-}\overset{\overset{\displaystyle NR''}{\|}}{C}{-}R'$
Гидроксиламин NH_2OH	Алдоксимы $R{-}\overset{\overset{\displaystyle H}{|}}{C}{=}N{-}OH$	Кетоксимы $R{-}\overset{\overset{\displaystyle N{-}OH}{\|}}{C}{-}R'$
Гидразин $H_2N{-}NH_2$	$R{-}\overset{\overset{\displaystyle H}{|}}{C}{=}N{-}NH_2$	Гидразоны $R{-}\overset{\overset{\displaystyle N{-}NH_2}{\|}}{C}{-}R'$
Фенилгидразин $C_6H_5{-}NH{-}NH_2$	Фенилгидразоны $R{-}\overset{\overset{\displaystyle H}{|}}{C}{=}N{-}NH{-}C_6H_5$	Фенилгидразоны $R{-}\overset{\overset{\displaystyle N{-}NHC_6H_5}{\|}}{C}{-}R'$
Семикарбазид $H_2N{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}{-}NH{-}NH_2$	Семикарбазоны $R{-}\overset{\overset{\displaystyle H}{|}}{C}{=}N{-}NH{-}CONH_2$	Семикарбазоны $R{-}\overset{\overset{\displaystyle N{-}NH{-}CONH_2}{\|}}{C}{-}R'$

Гидразоны, фенилгидразоны и их замещенные в фенильной группе, а также семикарбазоны хорошо кристаллизуются и обладают характерными точками плавления. Поэтому получение их используется для идентификации альдегидов и кетонов.

4. Реакции с алкилмагнийгалогенидами (реактивом Гриньяра)

$$\underset{\text{формальдегид}}{H-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-H} + RMgX \longrightarrow H-\overset{\overset{\displaystyle O:^{-}(MgX)^{+}}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle R}{|}}{C}}-H \xrightarrow{+HX} \underset{\text{первичные спирты}}{R-CH_2-OH} + MgX_2$$

$$\underset{\text{альдегиды}}{R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-H} + R'MgX \longrightarrow R-\overset{\overset{\displaystyle O:^{-}(MgX)^{+}}{|}}{CH}-R' \xrightarrow{+HX} \underset{\text{вторичные спирты}}{R-\overset{\overset{\displaystyle OH}{|}}{CH}-R'} + MgX_2$$

$$\underset{\text{кетоны}}{R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-R'} + R''MgX \longrightarrow R-\overset{\overset{\displaystyle O:^{-}(MgX)^{+}}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle R''}{|}}{C}}-R' \xrightarrow{+HX} \underset{\text{третичные спирты}}{R-\overset{\overset{\displaystyle OH}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle R''}{|}}{C}}-R'} + MgX_2$$

Реакции осуществляются обычно в среде абсолютного этилового эфира. Продукт присоединения — алкоголят — разлагают водным раствором кислоты (HX), что приводит к образованию спирта и соли магния (MgX_2). Эти реакции являются лабораторными способами получения первичных, вторичных и третичных спиртов.

Если в качестве карбонильного соединения взять CO_2, получаются соответствующие карбоксилаты, превращающиеся после подкисления в карбоксильные кислоты:

$$RMgCl + O=\overset{\delta+}{C}=\overset{\delta-}{O} \longrightarrow R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-O:^{-}(MgCl)^{+} \xrightarrow{+HCl} R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-OH + MgCl_2$$

Эта реакция также имеет препаративное значение.

5. Присоединение синильной кислоты

$$HCN \rightleftarrows H^{+} + :CN^{-}$$

$$\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>C=O + :CN^{-} \longrightarrow \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>\overset{\overset{\displaystyle O:^{-}}{|}}{C}-CN \xrightarrow{+H^{+}} \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>C\!\!<\begin{matrix} OH \\ CN \end{matrix}$$

Таким способом получают α-гидроксинитрилы (так называемые циангидрины).

6. Образование бисульфитных производных (присоединение $NaHSO_3$):

$$\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>C=O + :\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{\underset{\underset{\displaystyle OH}{|}}{S}}-O:^{-}(Na^{+}) \longrightarrow \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>\overset{\overset{\displaystyle :^{-}O}{|}}{C}-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{\underset{\underset{\displaystyle OH}{|}}{S}}=O(Na^{+}) \rightleftarrows \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>\overset{\overset{\displaystyle OH}{|}}{C}-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{\underset{\underset{\displaystyle O}{\|}}{S}}-O:^{-}(Na^{+})$$

Образующиеся бисульфитные производные альдегидов представляют собой соли α-гидроксисульфокислот. Будучи хорошо кристаллизующимися соединениями, они могут быть легко осаждены и промыты органическими растворителями, вследствие чего находят применение при выделении из смесей и очистке альдегидов. При добавлении к бисульфитному производному кислоты образуются неустойчивые α-гидроксисульфокислоты, при разложении (гетеролитической диссоциации) которых получается исходный альдегид:

$$\underset{R}{\overset{R'}{>}}\overset{OH}{\underset{|}{C}}-\overset{O}{\underset{O}{\overset{\|}{\underset{\|}{S}}}}-\ddot{O}:^- \xrightarrow{+H^+} \underset{R}{\overset{R'}{>}}\overset{OH}{\underset{|}{C}}-\overset{O}{\underset{O}{\overset{\|}{\underset{\|}{S}}}}-O-H \rightleftharpoons \underset{R}{\overset{R'}{>}}\overset{:\ddot{O}:^-}{\underset{|}{C}}-\overset{OH}{\underset{O}{\overset{|}{\underset{\|}{S}}}}-OH \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \underset{R}{\overset{R'}{>}}C{=}O + H_2O + SO_2$$

3. НУКЛЕОФИЛЬНАЯ АТАКА НА АНГИДРИДЫ И ГАЛОГЕНАНГИДРИДЫ КАРБОКСИЛЬНЫХ КИСЛОТ, ИХ СЛОЖНЫЕ ЭФИРЫ, АМИДЫ И ДРУГИЕ АНАЛОГИЧНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ

Рассматриваемые в этом разделе карбонильные соединения соответствуют общему типу $R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Y$, где Y может быть $-OOCR'$, атом галогена, $-OR'$, $-NH_2$, $-NR_2$ и т. д. В зависимости от характера атакующего нуклеофила эти соединения способны к следующим реакциям.

1. Нейтральный гидролиз:

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Y \underset{}{\overset{+H_2O}{\rightleftharpoons}} R-\overset{:\ddot{O}^-}{\underset{\overset{+}{O}H_2}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-Y \overset{-H^+}{\rightleftharpoons} R-\overset{:\ddot{O}^-}{\underset{OH}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-Y \longrightarrow R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH + Y:^-$$

Конечным продуктом является карбоксильная кислота.

2. Щелочной гидролиз:

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Y \overset{+:OH^-}{\rightleftharpoons} R-\overset{:\ddot{O}^-}{\underset{OH}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-Y \xrightarrow{-Y:^-} R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH \overset{+:OH^-}{\rightleftharpoons} R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\ddot{O}:^- + H_2O$$

Конечным продуктом являются карбоксилатные ионы (раствор соли карбоксильной кислоты), а после подкисления—карбоксильная кислота.

3. Нейтральный и катализированный алкоголятными ионами алкоголиз:

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Y \overset{+R'OH}{\rightleftharpoons} R-\overset{:\ddot{O}^-}{\underset{\overset{+}{O}H-R'}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-Y$$

$$\updownarrow -H^+$$

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Y \overset{+R'O:^-}{\rightleftharpoons} R-\overset{:\ddot{O}^-}{\underset{OR'}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-Y \longrightarrow R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OR' + Y:^-$$

Получаются сложные эфиры карбоксильных кислот. Если исходным соединением также является сложный эфир, но с иной алкильной группой, чем у спирта, в среде которого ведется реакция, то такой алкоголиз называется *переэтерификацией*.

4. Аммонолиз:

$$R{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}Y \xrightleftharpoons{+NH_3} R{-}\overset{:\ddot{O}^-}{\overset{|}{\underset{\underset{+}{NH_3}}{\underset{|}{C}}}}{-}Y \xrightleftharpoons{-H^+} R{-}\overset{:\ddot{O}^-}{\overset{|}{\underset{NH_2}{\underset{|}{C}}}}{-}Y \rightleftharpoons R{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}NH_2 + Y{:}^-$$

Конечным продуктом является амид карбоксильной кислоты. Если вместо аммиака взять первичный амин, возникает N-замещенный амид карбоксильной кислоты, а если взять вторичный амин, то N,N-дизамещенный амид карбоксильной кислоты. При реакции с гидразином получаются гидразиды карбоксильных кислот $R{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}NH{-}NH_2$ и т. д.

5. Реакция галогенангидридов карбоксильных кислот. Реагируя с солями карбоксильных кислот, они образуют ангидриды кислот:

$$R{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}Y + R'{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}O{:}^- \rightleftharpoons R{-}\overset{:O}{\overset{|}{\underset{O-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-R'}{\underset{|}{C}}}}{-}Y \rightleftharpoons R{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}O{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}R' + Y{:}^-$$

(здесь Y — F, Cl, Br или I).

6. Взаимодействие с алкилмагнийгалогенидами. Эта реакция приводит к образованию кетонов, а в случае производных муравьиной кислоты (R — это H) — к образованию альдегидов:

$$R{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}Y + R'MgX \longrightarrow R{-}\overset{:\ddot{O}^-(MgX)^+}{\overset{|}{\underset{R'}{\underset{|}{C}}}}{-}Y \longrightarrow R{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}R' + MgXY$$

Реакции с тиокарбонильными соединениями, содержащими тионную группу $(-\overset{S}{\overset{\|}{C}}-)$, аналогичны реакциям карбонильных соединений.

4. ОТНОСИТЕЛЬНАЯ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОСТЬ КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Электрофильность данного карбонильного соединения тем больше, чем менее оно стабилизировано и чем больше стабилизирующее индукционное взаимодействие в активированном состоянии между отрицательно заряженным кислородом и электроотрицательными заместителями, включая уходящую группу Y.

Таблица 59

Электрофильность классов органических соединений

Класс соединений	Факторы, влияющие на электрофильность
Галогенангидриды $R-C(=O)-F(Cl, Br, I)$	Определяющим является большая эффективная электроотрицательность атома галогена, чему противодействует их слабый $+R$-эффект
Ангидриды кислот $R-C(=O)-O-C(=O)-R$	Эффективная электроотрицательность уходящей группы $-O-C(=O)-R-$ несколько меньше, чем у галогенов. В то же время $+R$-влияние этой группы еще достаточно мало, поскольку атом кислорода связан с сильно электроотрицательной ацильной группой
Альдегиды $R-C(=O)-H$	Эффективная электроотрицательность атома водорода мала, но у него отсутствует также $+R$-характер
Кетоны $R-C(=O)-R'$	Алкильный заместитель R′ менее электроотрицателен, чем H, и способен к гиперконъюгации с карбонильной группой
Сложные эфиры карбоксильных кислот $R-C(=O)-\ddot{O}R'$	Уходящая группа —OR′ хотя и более электроотрицательна, чем H или алкильные заместители, обладает в то же время ярко выраженным $+R$-характером, что оказывает определяющее влияние
Амиды кислот $R-C(=O)-\ddot{N}H_2$	Малая эффективная электроотрицательность аминогруппы комбинирована с ее очень интенсивным $+R$-влиянием
Сложные эфиры угольной кислоты $R\ddot{O}-C(=O)-\ddot{O}R$	$+R$-Влияние двух алкоксигрупп —OR существенно понижает активность
Карбамид (мочевина) и ее замещенные у азота производные $H_2\ddot{N}-C(=O)-\ddot{N}H_2$	$+R$-Влияние двух амидных атомов азота оказывает сильное инактивирующее действие

Класс соединений	Факторы, влияющие на электрофильность
Карбоксилатные анионы $R-\overset{O}{\overset{\|\|}{C}}-O:^- \leftrightarrow R-\overset{O:^-}{\overset{\|}{C}}=O$	Благодаря сильному полярному резонансу, электрофильный центр почти полностью подавлен. Карбоксилаты способны взаимодействовать только с очень активными нуклеофилами типа металлорганических соединений *

* При этом после подкисления образуются кетоны:

$$R-COO^- + R'MgCl \rightarrow RR'COO^-(MgCl^+) \xrightarrow[-MgCl_2]{+HCl} RR'C(OH)_2 \longrightarrow RR'C{=}O + H_2O$$

В качестве модели активированного состояния может рассматриваться продукт присоединения нуклеофила к карбонильному соединению.

Само карбонильное соединение (исходное состояние) стабилизируется, в первую очередь, полярным сопряжением $+R$-заместителей с карбонильной группой (включая гиперконъюгацию).

В зависимости от присутствия электроотрицательной уходящей группы и ее природы различные классы карбонильных соединений можно расположить в приведенный в табл. 59 ряд по убывающей активности их в качестве электрофилов (при одних и тех же заместителях R).

Падение активности в пределах каждого из классов карбонильных соединений, приведенных в табл. 59, определяется последовательностью убывания эффективной электроотрицательности заместителей R—. К этому добавляется существенное стерическое влияние, поскольку в процессе активации карбонильный углеродный атом переходит из состояния sp^2 в sp^3, что служит причиной возникновения стерических препятствий. В качестве классического примера стерических препятствий можно привести щелочной гидролиз сложных эфиров:

$$R-\overset{O}{\overset{\|\|}{C}}-OR' + :OH^- \rightleftarrows R-\underset{OH}{\underset{|}{\overset{O:^-}{\overset{|}{C}}}}-OR' \longrightarrow R-\overset{O}{\overset{\|\|}{C}}-O:^- + R'OH$$

Чем более объемистыми и разветвленными являются заместители R и R′, тем больше стерические препятствия, замедляющие гидролиз.

Любое резонансное взаимодействие с участием карбонильной группы стабилизирует исходное состояние и уменьшает активность соответствующего карбонильного производного. Очень сильное инактивирующее влияние оказывают, например, π-электронные системы, непосредственно связанные с карбонильной группой, поскольку в

исходном состоянии имеется сопряжение между π-электронной системой и карбонильной группой, которое в активированном состоянии, сходным с продуктом присоединения нуклеофила, исчезает:

$$H_2C{=}CH{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}{-}Y + :OH^- \longrightarrow H_2C{=}CH{-}\underset{\underset{\displaystyle OH}{|}}{\overset{\overset{\displaystyle O:^-}{|}}{C}}{-}Y$$

Поскольку энергетический эффект стабилизации, обусловленный сопряжением, составляет около 6 *ккал/моль*, то замедляющее действие этого эффекта очень велико — скорость падает примерно в 100 000 раз.

5. РЕАКЦИИ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ К АЛДИМИНАМ И КЕТИМИНАМ И ИХ ПРОИЗВОДНЫМ

Структурная единица $-\underset{|}{C}{=}N{-}X$ является, по электронному строению, аналогом карбонильной группы. В связи с меньшей электроотрицательностью азота по сравнению с кислородом концентрация отрицательного заряда на атоме азота энергетически менее выгодна, чем на атоме кислорода (сравните с относительной кислотностью O—H- и N—H-кислот). Поэтому соединения рассматриваемого в этом разделе типа менее электрофильны, чем аналогично построенные карбонильные соединения.

Практически наиболее важной реакцией является щелочной гидролиз:

$$R{-}\overset{\overset{\displaystyle R'}{|}}{C}{=}N{-}X + :OH^- \rightleftarrows R{-}\underset{\underset{\displaystyle OH}{|}}{\overset{\overset{\displaystyle R'}{|}}{C}}{-}N^-{-}X \rightleftarrows R{-}\underset{\underset{\displaystyle O:^-}{|}}{\overset{\overset{\displaystyle R'}{|}}{C}}{-}NH{-}X \rightleftarrows$$

$$\rightleftarrows R{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}{-}R' + X{-}NH^- \rightleftarrows R{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}{-}R' + X{-}NH_2$$

Как видно из этой схемы, альдимины, кетимины, альдоксимы, кетоксимы, гидразоны и замещенные гидразоны и семикарбазоны превращаются при щелочном гидролизе в соответствующие альдегиды или кетоны.

6. ЩЕЛОЧНОЙ ГИДРОЛИЗ НИТРИЛОВ

По электронному строению нитрильная группа также аналогична карбонильной группе:

$$-C{\equiv}N \leftrightarrow -\overset{+}{C}{=}N:^-$$

Поэтому у нитрильного углеродного атома находится активный электрофильный центр.

Наиболее известен щелочной гидролиз нитрилов:

$$R-C\equiv N \underset{}{\overset{+OH^-}{\rightleftarrows}} R-\overset{OH}{\overset{|}{C}}=N:^- \underset{}{\overset{+H^+}{\rightleftarrows}} R-\overset{OH}{\overset{|}{C}}=NH \rightleftarrows R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH_2 \xrightarrow{+OH^-}$$

$$\longrightarrow R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O:^- + NH_3$$

Возникающий на первой макростадии амид кислоты гидролизуется, согласно схеме 2, рассмотренной на стр. 345, в карбоксилатный анион. После подкисления в качестве конечного продукта реакции образуется карбоксильная кислота. Это — общий метод синтеза карбоксильных кислот.

Гидролиз циангидринов является общим методом синтеза α-гидроксикислот:

$$\begin{matrix} R' \\ R \end{matrix}\!\!>\overset{OH}{\overset{|}{C}}-CN \xrightarrow{+KOH} \begin{matrix} R' \\ R \end{matrix}\!\!>\overset{OH}{\overset{|}{C}}-COOH$$

7. НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ К КРАТНОЙ УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНОЙ СВЯЗИ

Электрофильность двойных и тройных углерод-углеродных связей обычно столь низка, что реакции нуклеофильного присоединения с ними практически не идут. Если же с кратной связью сопряжена активная $-R$-группа, возникает электрофильный центр, аналогичный карбонильной группе:

$$-\underset{|}{C}=\underset{|}{C}-\underset{|}{C}=O \leftrightarrow -\underset{|}{\overset{+}{C}}-\underset{|}{C}=\underset{|}{C}-O:^-$$

$$-\underset{|}{C}=C-\overset{+}{N}\begin{matrix} O:^- \\ O \end{matrix} \leftrightarrow -\underset{|}{\overset{+}{C}}-\underset{|}{C}=\overset{+}{N}\begin{matrix} O:^- \\ O:^- \end{matrix} \quad \text{и т. д.}$$

Такие системы могут взаимодействовать с различными нуклеофилами по схеме

$$Y:^- + -\underset{|}{C}=\underset{|}{C}-\underset{|}{C}=O \rightleftarrows Y-\underset{|}{\overset{|}{C}}-\underset{|}{C}=\underset{|}{C}-O:^- \underset{}{\overset{+H^+}{\rightleftarrows}} Y-\underset{|}{\overset{|}{C}}-\underset{|}{C}=\underset{|}{C}-OH \rightleftarrows$$

$$\rightleftarrows Y-\underset{|}{\overset{|}{C}}-\underset{|}{CH}-\underset{|}{C}=O$$

Аци-форма (в случае карбонильного соединения — енол), являющаяся промежуточным продуктом, находится в таутомерном равновесии с конечным продуктом, структура которого соответствует присоединению H—Y к кратной углерод-углеродной связи.

Благодаря наличию второго электрофильного центра, конкурирующего с карбонильным центром при реакции с нуклеофилом, сопряженные альдегиды и кетоны способны к реакции «аномального» нуклеофильного присоединения. Реакции протекают так, будто электро-

фильные свойства карбонильного углерода переданы углероду, находящемуся в конце цепи сопряжения

$$\overset{\delta+}{CH_2}{=}CH{-}CH{=}CH_2{-}\underset{H}{\underset{|}{C}}{=}O^{\delta-}$$

Это явление, характерное для систем типа $R(CH{=}CH)_n{-}X$ (где X — заместитель —*R*-типа), называется *винилогией*.

Приведем несколько примеров нуклеофильного присоединения к винилогическим структурам (брутто-схемы):

$$CH_2{=}CH{-}\overset{H}{\overset{|}{C}}{=}O \xrightarrow{+H_2O} HOCH_2{-}CH_2{-}\overset{H}{\overset{|}{C}}{=}O$$

$$CH_2{=}CH{-}\overset{H}{\overset{|}{C}}{=}O \xrightarrow{+NH_3} H_2N{-}CH_2{-}CH_2{-}\overset{H}{\overset{|}{C}}{=}O$$

$$CH_2{=}CH{-}\overset{H}{\overset{|}{C}}{=}O \xrightarrow{+H_2N-NH_2} H_2N{-}NH{-}CH_2{-}CH_2{-}\overset{H}{\overset{|}{C}}{=}O \longrightarrow$$

$$\xrightarrow{+H_2N-NH_2} H_2N{-}NH{-}CH_2{-}CH_2{-}\overset{H}{\overset{|}{C}}{=}N{-}NH_2$$

8. РЕАКЦИИ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ К КЕТЕНАМ

В кетенах $RR'C{=}C{=}O$ *sp*-углерод связан одной π-связью с атомом кислорода, а вторая π-связь между углеродными атомами расположена относительно первой в перпендикулярной плоскости — случай кумулированных двойных связей. Поэтому в кетенах присутствует типичный центр электрофильности карбонильного типа, так как между двумя двойными связями отсутствует электронное взаимодействие. Реакции электрофильного присоединения к кетенам идут по схеме

$$\begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!\!>C{=}C{=}O + Y{:}^{\Delta-} \rightleftarrows \begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!\!>C{=}\overset{O:^-}{\overset{|}{C}}{-}Y \underset{}{\overset{+H^+}{\rightleftarrows}} \begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!\!>C{=}\overset{OH}{\overset{|}{C}}{-}Y \rightleftarrows$$

$$\rightleftarrows \begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!\!>CH{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}Y$$

Образующаяся вначале енольная форма превращается в таутомерное ей карбонильное производное, в котором с карбонильной группой связана уходящая группа —Y, соответствующая атакующему нуклеофилу $Y{:}^{\Delta-}$ Приведем некоторые брутто-схемы для реакций незаме-

щенного кетена с нуклеофилами

$$CH_2=C=O \xrightarrow{+H_2O(OH^-)} CH_3COOH$$

$$CH_2=C=O \xrightarrow{+ROH} CH_3-COOR$$

$$CH_2=C=O \xrightarrow{+NH_3} CH_3-CONH_2$$

$$CH_2=C=O \xrightarrow{+CH_3COOH} CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3 \text{ и т. д.}$$

Благодаря бóльшей электроотрицательности sp^2-углерода по сравнению с sp^3-углеродом кетены более активные электрофилы, чем альдегиды и кетоны. В соответствии с приведенными схемами из них легко получить карбоксильные кислоты и их сложные эфиры, амиды и ангидриды, а также другие производные.

9. РЕАКЦИИ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ К АЗОТИСТОЙ КИСЛОТЕ И К N_2O_3

Молекула азотистой кислоты характеризуется присутствием электрофильного реакционного центра карбонильного типа на атоме азота, соединенном двойной связью с более электроотрицательным кислородным атомом:

$$H-O-N=O \leftrightarrow H-O-\overset{+}{N}=O\!:^-$$

Вследствие этого молекула азотистой кислоты способна взаимодействовать с нуклеофилами с последующим образованием цвиттер-иона, подверженного гетеролитической диссоциации:

$$Y\!:^{\Delta^-} + HO-N=O \rightleftharpoons HO-\overset{:O^-}{\overset{|}{N}}-Y \xrightleftharpoons{+H^+} Y-\overset{:O^-}{\overset{|}{N}}-\overset{+}{O}H_2 \longrightarrow Y-N=O + H_2O$$

При этом в качестве нуклеофила может выступать также азотистая кислота или ее анион, вследствие чего возникает равновесие между HNO_2 и N_2O_3. Этот окисел азота является еще более активным электрофилом, чем азотистая кислота. Поэтому в качестве электрофила, реагирующего в присутствии азотистой кислоты с нуклеофилами, часто выступает N_2O_3:

$$O=N-OH + HO-N=O \rightleftharpoons O=N-O-\overset{\delta+}{N}=\overset{\delta-}{O} + H_2O$$

В зависимости от природы атакующего нуклеофила $Y\!:^{\Delta-}$ первичный продукт реакции $Y-N=O$ может изменяться вследствие вторичных кислотно-основных (таутомерных) равновесий. При этом важно, что

все рассматриваемые реакции идут в кислой среде, поскольку HNO_2 получается при добавлении $NaNO_2$ к кислоте (H_2SO_4, HCl и т.д.).

Наиболее важны реакции азотистой кислоты с аминами и нитросоединениями.

1. Реакции азотистой кислоты с аминами. Вторичные амины дают с азотистой кислотой нитрозамины после нескольких промежуточных превращений:

$$R_2NH + HO{-}N{=}O \rightleftharpoons R_2\overset{+}{N}H{-}N(O^-){-}OH \rightleftharpoons R_2N{-}N(O^-){-}\overset{+}{O}H_2 \rightleftharpoons R_2N{-}N{=}O + H_2O$$

С первичными аминами реакция идет аналогично, однако образовавшийся при этом нитрозамин способен к дальнейшему превращению:

$$R{-}NH{-}N{=}O \rightleftharpoons R{-}N{=}N{-}OH \overset{+H^+}{\rightleftharpoons} R{-}N{=}N{-}\overset{+}{O}H_2 \longrightarrow R{-}\overset{+}{N}{\equiv}N + H_2O$$

Образующийся в конечном счете ион диазония обладает очень электроотрицательной положительно заряженной уходящей группой, поэтому он подвержен быстрой гетеролитической диссоциации с образованием иона карбония и молекулярного азота:

$$R{-}\overset{+}{N}{\equiv}N \longrightarrow R^+ + N_2\uparrow$$

Ионы диазония, или соли диазония $[Ar{-}\overset{+}{N}{\equiv}N]Cl^-$, получающиеся при взаимодействии ароматических первичных аминов, с HNO_2 несколько более стабильны вследствие сопряжения между двумя π-электронными системами и при достаточно низких температурах они могут существовать длительное время в кислом водном растворе, разлагаясь в соответствии с приведенной схемой лишь при нагревании раствора до 50—60° С. Поэтому реакция первичных ароматических аминов с азотистой кислотой называется *диазотированием*.

В зависимости от строения R при взаимодействии алифатического первичного амина с HNO_2 образуется спирт ROH (реакция S_N1) или алкен (реакция E1). Однако если в исходном аминопроизводном в α-положении к аминогруппе расположена —*R*-группа или π-электронная система, имеется возможность для стабилизации диазониевого производного без потери группы $-\overset{+}{N}{\equiv}N$. Такие соединения являются достаточно сильными карбокислотами и, отдавая протон, могут превратиться в соединения типа цвиттер-ионов. При этом возникают так называемые *алифатические диазосоединения*. Это особенно типично для сложных эфиров α-аминокислот:

$$C_2H_5O{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}CH_2{-}\overset{+}{N}{\equiv}N \xrightarrow{-H^+} C_2H_5{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}\overset{-}{C}H{-}\overset{+}{N}{\equiv}N$$

диазоуксусный эфир

Алифатические диазосоединения, не содержащие —R-заместителя, образуются только в щелочной среде, например при реакции хлороформа с гидразином:

$$H_2N-NH_2 \overset{-H^+}{\rightleftharpoons} H_2N-\ddot{N}H^- \xrightarrow{+CHCl_3} H_2N-NH-CHCl_2 + Cl^- \xrightarrow{-H^+}$$

$$\longrightarrow H_2N-\bar{N}-CH\langle^{Cl}_{Cl} \xrightarrow{-Cl^-} H_2N-N{=}CHCl \rightleftharpoons HN{=}\bar{N}-CH_2-Cl \xrightarrow{-Cl^-}$$

$$\longrightarrow HN{=}\overset{+}{N}{=}CH_2 \xrightarrow{-H^+} \left[:\bar{N}{=}\overset{+}{N}{=}CH_2 \longleftrightarrow :N{\equiv}\overset{+}{N}-\bar{C}H_2\right]$$

2. Реакции азотистой кислоты с нитросоединениями. С азотистой кислотой способны взаимодействовать первичные и вторичные алифатические нитросоединения, относящиеся к числу карбокислот. Первая стадия реакции сводится к диссоциации нитросоединения в качестве карбокислоты. Образовавшийся при этом карбанион реагирует в качестве нуклеофила с азотистой кислотой в соответствии с приведенной на стр. 352 общей схемой нуклеофильного присоединения к HNO_2.

В случае вторичных нитросоединений реакция на этом кончается и образуется так называемый *псевдонитрол*, содержащий нитрозо- и нитрогруппы, связанные с одним и тем же атомом углерода. В случае первичного нитросоединения сохраняется еще одна α-C—H-связь, способная к диссоциации, вследствие чего имеет место смещенное вправо таутомерное равновесие и в качестве конечного продукта образуется нитроловая кислота:

$$R'R\bar{C}-NO_2 + HNO_2 \longrightarrow R'RC(N{=}O)(NO_2)$$

псевдонитрол

$$R-\bar{C}H-NO_2 + HNO_2 \longrightarrow R-CH(N{=}O)(NO_2) \rightleftharpoons R-C(NO_2){=}N-OH$$

нитроловая кислота

10. НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ К АЛКИНАМ

Углерод в sp-состоянии достаточно электроотрицателен для того, чтобы нуклеофильная атака на тройную связь осуществлялась в некоторых случаях с измеримой скоростью. Так, ацетилен способен к нуклеофильному присоединению алкоксильных ионов, например

$$H-C{\equiv}C-H + C_2H_5O:^- \longrightarrow C_2H_5O-CH{=}\bar{C}-H \longrightarrow$$

$$\xrightarrow{+C_2H_5OH} C_2H_5O-CH{=}CH_2 + C_2H_5O:^-$$

этилвиниловый эфир

Таким же способом из 1-алкинов $R-C{\equiv}CH$ могут быть получены различные замещенные виниловые эфиры $R-CH{=}CH-OR'$.

11. НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ К ДИАЗОНИЕВЫМ ИОНАМ

Диазониевая группа $-\overset{+}{N}\equiv N:$ соответствует определению электрофильного центра карбонильного типа, поскольку положительно заряженный атом азота существенно более электроотрицателен, чем нейтральный. Это видно также из соответствующей предельной структуры: $-\ddot{N}=\overset{+}{N}:$.

Один пример электрофильного присоединения к ароматическим диазониевым ионам — азосочетание — уже был приведен выше, поскольку эта реакция может рассматриваться и в качестве электрофильного замещения в ароматическом ядре. Добавим к этому еще несколько характерных примеров.

При присоединении к арилдиазониевому иону гидроксильного иона образуется диазогидрат, способный к кислотной диссоциации (O—H-кислота), переходя при этом в диазотатный анион. Как для диазотатного аниона, так и для диазогидрата возможны два геометрических изомера — *син-* и *анти-*. В результате устанавливаются следующие равновесия:

$$\underset{\textit{син}\text{-диазогидрат}}{\overset{Ar\qquad OH}{N=N}} \rightleftarrows \underset{\text{катион диазония}}{Ar-\overset{+}{N}\equiv N} + :OH^- \rightleftarrows \underset{\textit{анти}\text{-диазогидрат}}{\overset{Ar}{N=N}\underset{OH}{}}$$

$$\uparrow\downarrow \qquad\qquad\qquad\qquad \uparrow\downarrow$$

$$\underset{\textit{син}\text{-диазотатный анион}}{\overset{Ar\qquad O:^-}{N=N} + H^+} \qquad\qquad \underset{\textit{анти}\text{-диазотатный анион}}{\overset{Ar}{N=N}\underset{O:^-}{} \quad + H^+}$$

В зависимости от pH среды равновесие сдвинуто либо в сторону диазониевого катиона (кислая среда), либо в сторону диазотатных анионов, из которых *анти*-изомер более устойчив.

Второй характерной реакцией нуклеофильного присоединения к арилдиазониевым ионам является их взаимодействие с ароматическими аминами в слабокислой среде:

$$C_6H_5-\overset{+}{N}\equiv N + C_6H_5-\ddot{N}H_2 \rightleftarrows C_6H_5-N=N-\overset{+}{N}H_2-C_6H_5 \rightleftarrows$$

$$\rightleftarrows \underset{\text{диазоаминобензен}}{C_6H_5-N=N-NH-C_6H_5} + H^+$$

Как видно из схемы, при высокой кислотности среды диазоаминобензен переходит в протонированную форму, которая легко разлагается обратно в ароматический амин (анилин) и катион диазония.

При реакции диазониевых катионов с цианид-ионами образуется диазоцианид, также способный существовать в *син-* и *анти*-формах:

$$Ar-\overset{+}{N}\equiv N + {}^-:CN \longrightarrow Ar-N=N-CN$$

Глава XXII

РЕАКЦИИ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ В АРОМАТИЧЕСКОМ ЯДРЕ

1. РЕАКЦИИ ТИПА S_N1 С СОЛЯМИ ДИАЗОНИЯ

При повышенной температуре ароматические катионы диазония претерпевают достаточно быструю гетеролитическую диссоциацию, превращаясь в молекулярный азот и ионы карбония с положительным зарядом на атоме углерода ароматического цикла:

$$C_6H_5-\overset{+}{N}\equiv N \longrightarrow C_6H_5^{+} + N_2$$

Дестабилизирующее индукционное взаимодействие электроотрицательных заместителей с реакционным центром более интенсивно в активированном состоянии, напоминающем ион карбония, чем в исходном, поскольку в процессе активации расстояние между положительным зарядом и заместителем уменьшается. В то же время исходное состояние стабилизируется заместителями типа $+R$, способными к полярному сопряжению с реакционным центром, обладающим $-R$-характером:

$$CH_3-\ddot{O}-C_6H_4-\overset{+}{N}\equiv N: \longleftrightarrow CH_3-\overset{+}{O}=C_6H_4=\overset{+}{N}=N:^-$$

Такое сочетание направлений влияния индукционного эффекта и полярного сопряжения встречается редко — ρ и ρ_R^+ имеют противоположные знаки: $\rho<0$ и $\rho_R^+>0$. Ясно, что простейший вариант уравнения Гамметта — Тафта для этой реакционной серии не должен соблюдаться.

Арильные катионы, возникающие в первой стадии реакции, быстро взаимодействуют с нуклеофилами, присутствующими в реакционной среде:

$$Ar-N_2^+ \longrightarrow Ar^+ + N_2$$
$$Ar^+ + Y:^{\Delta-} \longrightarrow Ar-Y$$

Брутто-реакция соответствует нуклеофильному замещению по механизму, аналогичному S_N1. Пользуясь этой реакцией, можно замещать группу $-N_2^+$ различными группами.

По условиям получения ионов диазония вода всегда присутствует в реакционной среде. Поэтому при реакции с арильными катионами все остальные нуклеофилы должны конкурировать с молекулами воды. Поскольку электрофильный центр в арильном катионе относится к числу мягких, эту конкуренцию успешно выдерживают достаточно мягкие нуклеофилы, например иодид-ион:

$$Ar-N_2^+ + H_2O \longrightarrow Ar-OH + H^+ + N_2$$
$$Ar-N_2^+ + I:^- \longrightarrow Ar-I + N_2$$

Замещение диазониевой группы на атом фтора возможно при пиролизе тетрафторборида диазония (кристаллического):

$$[ArN_2^+]\cdot[BF_4^-] \longrightarrow ArF + BF_3 + N_2$$

Более жесткие нуклеофилы не способны конкурировать с молекулами воды. Тем не менее, они способны к реакции замещения, если пользоваться методикой Зандмейера, применяя в качестве катализаторов соли одновалентной меди:

$$ArN_2^+ \xrightarrow{+Cu_2Cl_2} Ar-Cl + N_2$$

$$ArN_2^+ \xrightarrow{+CuCN} Ar-CN + N_2$$

$$ArN_2^+ \xrightarrow{+CuBr} Ar-Br + BrN_2$$

$$ArN_2^+ \xrightarrow{+CuNO_2} Ar-NO_2 + N_2$$

Механизм реакции Зандмейера не соответствует простой S_N1-схеме. Высказано мнение, что Cu^+ играет здесь роль окислительно-восстановительного катализатора и в качестве промежуточного продукта образуется свободный радикал Ar•.

2. БИМОЛЕКУЛЯРНЫЕ РЕАКЦИИ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ В АРОМАТИЧЕСКОМ РЯДУ

Механизм этого типа реакций аналогичен нуклеофильному присоединению к кратной связи в винилогических соединениях, подобно тому как рассмотренное выше электрофильное замещение в ароматическом ряду аналогично электрофильному присоединению к двойным связям.

Нуклеофильная атака направлена на атом углерода в составе ароматического цикла, соединенный с электроотрицательной уходящей группой. В обычных условиях эта реакция слишком медленна и, чтобы иметь практическое значение, соответствующая π-связь ароматического цикла должна быть поляризована либо —*R*-заместителем, находящимся в сопряженном положении с уходящей группой, либо присутствием в цикле гетероатома.

Сам процесс напоминает реакции карбонильных соединений типа $R-\overset{\overset{\displaystyle O}{/\!/}}{C}-Y$. На первой стадии образуется продукт присоединения к ароматическому циклу, стабилизированный вследствие делокализаций заряда с участием —*R*-заместителя или гетероатома. На второй стадии срабатывает механизм выталкивания электроотрицательной ухо-

дящей группы и образуется конечный продукт замещения:

$$p\text{-}ClC_6H_4NO_2 + CH_3O^- \rightleftarrows [\text{σ-комплекс}]^- \longrightarrow p\text{-}CH_3OC_6H_4NO_2 + Cl^-$$

$$4\text{-}ClC_5H_4N + CH_3O^- \rightleftarrows [\text{σ-комплекс}]^- \longrightarrow 4\text{-}CH_3OC_5H_4N + Cl^-$$

Особенно легко происходит нуклеофильное замещение в ароматическом ядре, если в сопряженных положениях с электроотрицательной уходящей группой расположено несколько —*R*-заместителей. По химическому поведению такие соединения напоминают галогенангидриды кислот. Примером может служить хлористый пикрил (2,4,6-тринитрохлоробензен):

$$ClC_6H_2(NO_2)_3 \xrightarrow{+H_2O} HOC_6H_2(NO_2)_3 + Cl^-$$

хлористый пикрил — пикриновая кислота

В качестве электроотрицательной уходящей группы может выступать и —NO_2. Если при этом мы имеем дело с нитродиазониевым катионом, гетеролитическая диссоциация которого замедляется присутствием электроотрицательной нитрогруппы, то более быстрой реакцией может оказаться бимолекулярное замещение нитрогруппы:

$$1\text{-}NO_2\text{-}C_{10}H_6\text{-}2\text{-}N_2^+ \xrightarrow{+Cl^-} 1\text{-}Cl\text{-}C_{10}H_6\text{-}2\text{-}N_2^+ + NO_2^-$$

Глава XXIII

КИСЛОТНЫЙ И ОСНОВНЫЙ КАТАЛИЗ В ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

1. ОБЩИЕ ПРИНЦИПЫ

Ранее уже встречались отдельные реакции, в которых кислоты или основания играют роль катализаторов. В этой главе основные проблемы катализа органических реакций кислотами и основаниями будут изложены более систематически.

Под *кислотным катализом*, в более узком смысле этого термина, подразумевается увеличение скорости реакции в присутствии водородных кислот. К кислотному катализу относится также ускорение реакции в присутствии апротонных кислот. Иногда, особенно в случае катализа апротонными кислотами, в качестве синонима кислотного катализа используется термин *электрофильный катализ*.

Под *основным катализом* понимается ускорение реакций в щелочной среде или в присутствии различных оснований. Катализ основаниями, не связанный с кислотно-основными равновесиями называется также *нуклеофильным катализом* (см. раздел 2 главы XXIX).

Кислотный катализ имеет место в результате либо повышения электрофильности реакционного центра, либо увеличения электроотрицательности уходящей группы —Y, вызванных присоединением протона:

$$R-Y: + H^+ \longrightarrow R-\overset{+}{Y}-H$$

$$R-\overset{+}{Y}-H(+ Y:'^{\Delta -}) \longrightarrow R^+(Y^- - R) + YH$$

Смотря по обстоятельствам, вторая стадия может быть моно- или бимолекулярной.

Каталитический эффект может быть обусловлен также присутствием в активированном комплексе водородной или апротонной кислоты, согласно схеме общего кислотно-основного взаимодействия.

Сущность основного катализа сводится либо к возникновению или усилению нуклеофильного центра в результате кислотной диссоциации одного из реагентов, либо к возникновению таким же образом или в результате рекомбинации субстрата с нуклеофилом активной, обычно отрицательно заряженной выталкивающей группы, обусловливающей быстрый последующий гетеролиз:

$$Y-H \longrightarrow Y:^- + H^+$$

$$Y:^- + E^{\Delta +} \longrightarrow E-Y$$

или

$$R-\underset{R'}{\overset{OH}{C}}-Y \rightleftarrows R-\underset{R'}{\overset{O:^-}{C}}-Y + H^+$$

$$R-\underset{R'}{\overset{:O^-}{C}}-Y \longrightarrow R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R' + Y:^-$$

Согласно современным представлениям, любой катализатор принимает участие в реакции в качестве одного из реагентов, концентрация которого в ходе процесса не меняется благодаря его регенерации в одной из заключительных элементарных стадий. Однако часто встречающееся в литературе положение, согласно которому сущность катализа всегда сводится к образованию более реакционноспособных промежуточных продуктов (комплексов с катализатором), не совсем точно.

Каталитическое действие может быть связано только с тем, что присутствие катализатора в составе активированного комплекса для наиболее медленной элементарной стадии брутто-процесса стабилизирует активированное состояние (понижает активационный барьер), тем самым ускоряя процесс. Образовался ли при этом малоустойчивый промежуточный комплекс или нет, не имеет принципиального значения для скорости реакции, хотя и важно для определения вида зависимости этой скорости от концентрации катализатора и других реагентов.

Принято различать специфический и общий кислотный и основный катализы.

Специфический кислотный катализ имеет место, если каталитический эффект вызван присутствием протона в активированном состоянии. Это связано с существованием быстрого протолитического равновесия с участием субстрата В: в качестве основания, предшествующего медленной стадии реакции:

$$\text{B:} + \text{H}^+ \underset{\text{(быстро)}}{\rightleftarrows} \overset{+}{\text{B}}\text{—H}$$

$$\overset{+}{\text{B}}\text{—H}\,(+\text{Y:}^{\Delta-}) \xrightarrow[\text{(медленно)}]{} \text{Продукты}$$

Скорость реакции пропорциональна концентрации протонированной формы BH^+ субстрата. Если $[BH^+] \ll [B]$, эта концентрация пропорциональна концентрации водородных ионов (в общем случае — кислотности среды) и не зависит от конкретного источника протона. При больших кислотностях среды весь субстрат переходит в протонированную форму $\overset{+}{B}—H$ и дальнейшее повышение кислотности уже не сопряжено с ростом скорости реакции.

Специфический основный катализ обусловлен предварительной диссоциацией одного из реагентов АН, выступающего в качестве водородной кислоты, в соответствии со схемой Бренстеда. Общая схема для таких реакций может быть представлена следующим образом:

$$\text{AH} \underset{\text{(быстро)}}{\rightleftarrows} \text{A:}^- + \text{H}^+$$

$$\text{A:}^-\,(+\text{E}^{\Delta+}) \xrightarrow[\text{(медленно)}]{} \text{Продукты}$$

Скорость реакции пропорциональна концентрации сопряженного основания $A:^-$ кислотного реагента АН. Эта концентрация в свою очередь обратно пропорциональна концентрации водородных ионов (кислотности среды) и прямо пропорциональна концентрации ионов $:OH^-$ (в общем случае — лиат-ионов), т. е. щелочности среды. Если при этом весь реагент переходит в сопряженное основание $B^-:$, дальнейшее повышение концентрации щелочи уже не приводит к увеличению скорости реакции.

В качестве предварительно диссоциирующего реагента может выступать также вода. С этой точки зрения в разряд специфического основного катализа следует отнести также все реакции с участием гидроксильных или других лиат-ионов в качестве нуклеофила. Для этих,

уже встречавшихся выше реакций распространено также название «щелочной катализ».

Общий кислотный катализ наблюдается, если в качестве катализаторов, входящих в состав активированного комплекса, способны выступать разные конкретные кислоты. В таких случаях возможен ряд параллельных путей протекания каталитической реакции, каждый из которых соответствует катализу определенной кислотой и характеризуется особой константой скорости, зависящей от природы этой кислоты. Схема общего кислотного катализа выглядит следующим образом:

$$\underset{\text{субстрат}}{B:} + \underset{\text{катализатор}}{A_iH} \longrightarrow \underset{\text{активированный комплекс}}{[B:\cdots H-A_i]_{\ddagger}} \longrightarrow \text{Продукты} + A_iH$$

В состав активированного комплекса могут входить наряду с основным субстратом B: и катализирующей кислотой A_iH другие реагенты, которые на схеме не указаны. Переменный индекс i указывает на возможность катализа одной и той же реакции разными кислотами.

В случае **общего основного катализа** в состав активированного комплекса входит основание, обусловливающее катализ, причем в этой роли могут выступать разные основания:

$$\underset{\text{субстрат}}{A-H} + \underset{\text{катализатор}}{:B_i} \longrightarrow \underset{\text{активированный комплекс}}{[A-H\cdots:B_i]_{\ddagger}} \longrightarrow \text{Продукты} + B_i$$

Наряду с кислотным субстратом в реакции могут участвовать и другие реагенты, не указанные на схеме.

В случае как общего кислотного, так и общего основного катализа лимитирующей (самой медленной) стадии может предшествовать равновесное комплексообразование между субстратом и катализирующей кислотой или основанием:

$$B: + A_iH \rightleftarrows B:\cdots H-A_i$$
$$A-H + :B_i \rightleftarrows A-H\cdots:B_i$$

Катализ апротонными кислотами аналогичен общему кислотному катализу. При этом истинным катализом апротонными кислотами следует признавать только такие реакции, когда в активированном комплексе действительно присутствует апротонная кислота. Наряду с этим возможна иллюзия такого катализа, если апротонная кислота добавлена в качестве катализатора в присутствии следов влаги. В таком случае истинный катализ может осуществляться через протонирование реагента сильной водородной кислотой, образовавшейся в результате комплексообразования апротонной кислоты с водой. Существует точка зрения, согласно которой некоторые реакции Фриделя — Крафтса идут только в присутствии следов влаги и поэтому относятся к иллюзорному катализу апротонной кислотой, так как в действительности катализ обусловлен протонодонорными свойствами сильной водородной кислоты типа $Cl_3\bar{A}l \leftarrow OH_2^+$.

В этой главе реакции, катализируемые протонными кислотами, рассматриваются упрощенно: в каждом отдельном случае предполагается предварительная равновесная протонизация одного из реагентов. Этим исключается катализ путем комплексообразования реагента с кислотой. Такое комплексообразование заведомо имеет место, если для записи схемы катализа требуется изобразить протонирование центра основности на атоме кислорода. Выше было показано, что при достаточном содержании воды в среде в таких случаях осуществляется комплексообразование с ионами гидроксония:

$$\rangle O: + H_3O^+ \rightleftarrows \rangle O:\cdots H_3O^+$$

В действительности такие реакции подвержены общему кислотному катализу, хотя из приведенных схем, включающих стадию предварительной равновесной протонизации, следует, что осуществляется специфический кислотный катализ. Общий кислотный катализ может быть в этих случаях логично обоснован, если принять H_3O^+ в качестве одной из возможных кислот, способных к комплексообразованию. Комплекс типа $\rangle O:\cdots HA$ с любой другой кислотой характеризуется специфической для данной кислоты АН константой скорости медленной стадии, отличной от константы скорости для комплекса с H_3O^+.

Поскольку в разбавленных водных растворах кислот концентрация комплексов с H_3O^+ зависит от кислотности среды так же, как это должно наблюдаться для концентрации протонизованных частиц, то при этих условиях указанное упрощение не вносит слишком большой неточности. Следует лишь помнить, что истинный механизм реакции соответствует общему кислотному катализу.

С точки зрения механизма медленной стадии принято различать несколько типов кислотно-каталитических реакций.

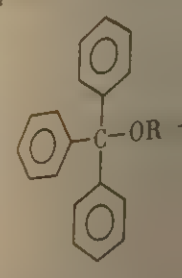
2. КИСЛОТНЫЙ КАТАЛИЗ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ

Если медленная стадия представляет собой гетеролитическую диссоциацию, то такой процесс принадлежит к типу А-1. В таких случаях протон (молекула кислоты) присоединяется к электроотрицательной уходящей группе, чем увеличивается ее активность. Если при этом электроотрицательная уходящая группа примыкает к sp^3-углероду, реакция принадлежит к $A_{Alk}1$. Лимитирующая стадия таких реакций аналогична первой стадии реакции типа S_N1.

Если лимитирующая стадия представляет собой бимолекулярное нуклеофильное замещение типа S_N2 у sp^3-углерода, то такой процесс обозначается как $A_{Alk}2$.

Бимолекулярные реакции взаимодействия активированных путем протонирования (или присоединения молекулы кислоты) электрофилов с нуклеофилами, принадлежат к типу А-2. Если центром электрофильности служит карбонильный углерод, связанный с электроотрицательной уходящей группой, используется обозначение $A_{Ac}2$ (кислотно-каталитическое замещение второго порядка у ацильной группы).

Ниже приводятся наиболее важные частные случаи из указанных типовых механизмов.



Гидролиз простых эфиров, ацеталей и полуацеталей. Гетеролитическая диссоциация связи $-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\underset{|}{\overset{H}{O^+}}$ между атомами sp^3-углерода и протонированного кислорода — достаточно медленный процесс, особенно в разбавленных водных растворах, где вместо протонированной формы фактически присутствуют комплексы с H_3O^+. Поэтому практическое значение эта реакция приобретает лишь в тех случаях, когда образуются особо стабильные ионы карбония:

$$(C_6H_5)_3C-OR + H^+ \underset{\text{быстро}}{\rightleftharpoons} (C_6H_5)_3C-\underset{H}{\overset{+}{O}}-R \xrightarrow{\text{медленно}} (C_6H_5)_3C^+ + ROH$$

Кислотный гидролиз обычных простых эфиров по механизму $A_{Alk}1$ не имеет практического значения. Однако этот механизм характерен для ацеталей и полуацеталей (кеталей и полукеталей), в случае которых гетеролитическая диссоциация протонированной формы значительно облегчается выталкивающим действием второго атома кислорода:

$$R-CH\begin{matrix}OH\\OR'\end{matrix} + H^+ \underset{\text{быстро}}{\rightleftharpoons} R-CH\begin{matrix}\ddot{O}H\\ \overset{+}{O}R'\\ |\\ H\end{matrix} \underset{\text{медленно}}{\rightleftharpoons} R-\overset{H}{\overset{|}{C}}=O + R'OH + H^+$$

$$\begin{matrix}R\\R\end{matrix}C\begin{matrix}OR'\\OR'\end{matrix} + H^+ \underset{\text{быстро}}{\rightleftharpoons} \begin{matrix}R\\R\end{matrix}C\begin{matrix}\ddot{O}R'\\ \overset{+}{O}R'\\ |\\ H\end{matrix} \xrightarrow{\text{медленно}} \begin{matrix}R\\R\end{matrix}C=\overset{+}{O}R' + R'OH$$

$$\begin{matrix}R\\R\end{matrix}C=\overset{+}{O}R' + H_2O \xrightarrow[\text{быстро}]{-H^+} \begin{matrix}R\\R\end{matrix}C\begin{matrix}OR'\\OH\end{matrix} \xrightarrow{\text{относительно быстро}} \begin{matrix}R\\R\end{matrix}C=O + R'OH$$

Стадии, следующие за гетеролитической диссоциацией протонированной формы, относительно быстры и не влияют на эффективную скорость брутто-процесса.

Кислотно-каталитический гидролиз третичных фторидов. Поскольку —F является инертной электроотрицательной уходящей группой, (HF— относительно слабая кислота), процесс $A_{Alk}1$ оказывается конкурентоспособным с реакцией типа S_N1, несмотря на то, что из-за

низкой основности фторидов концентрация протонированной формы в умеренно кислотных средах достаточно мала

$$(CH_3)_3CF{:} + H^+ \underset{\text{(быстро)}}{\rightleftharpoons} (CH_3)_3\overset{+}{F}{-}H \xrightarrow[\text{(медленно)}]{} (CH_3)_3C^+ + HF$$

$$(CH_3)_3C^+ + H_2O \xrightarrow[\text{(быстро)}]{} (CH_3)_3C{-}OH + H^+$$

В случае хлоридов, бромидов и иодидов кислотно-каталитический гидролиз (в его обычном понимании) с механизмом S_N1 конкурировать не может. Однако при этом не следует забывать о влиянии специфической сольватации на реакции типа S_N1, которое также можно рассматривать как одну из разновидностей кислотного катализа. Разница между фторидами и остальными галогенидами сводится, по-видимому, к тому, что первые склонны к протонированию по схеме Бренстеда, тогда как последние ведут себя аналогично оксониевым основаниям.

Гидролиз *трет*-алкилкарбоксилатов. Гидролиз сложных эфиров карбоксильных кислот с третичной алкильной группой осуществляется быстрее по механизму $A_{Alk}1$, чем по $A_{Ac}2$. Реакция идет по схеме:

$$R{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}{-}O{-}CR'_3 + H^+ \underset{\text{(быстро)}}{\rightleftharpoons} R{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}{-}\underset{\underset{\displaystyle H}{|}}{\overset{+}{O}}{-}CR' \xrightarrow[\text{(медленно)}]{} R{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}{-}OH + R'_3C^+$$

$$R'_3C^+ + H_2O \xrightarrow[\text{(быстро)}]{} R'_3C{-}OH + H^+$$

РЕАКЦИИ ТИПА $A_{Alk}2$

Реакция спиртов с хлористым и бромистым водородом. Общая схема этой реакции:

$$R{-}OH + H^+ \rightleftarrows R{\rightarrow}OH_2^+$$

$$R{-}OH_2^+ + Hal{:}^- \rightarrow RHal + H_2O$$

Этот процесс, имеющий препаративное значение при получении алкилхлоридов и бромидов, может быть осуществлен при различных условиях.

Если растворить газообразный HCl или HBr в абсолютном спирте, образуются ионы алкоксония и галогенида

$$HCl + ROH \rightleftarrows ROH_2^+ + Cl^-$$

которые реагируют между собой с образованием конечных продуктов. При этом вода, в том числе и выделившаяся в ходе реакции, снижает концентрацию ионов алкоксония, сдвигая влево равновесие

$$H_2O + ROH_2^+ \rightleftarrows H_3O^+ + ROH$$

Вода выступает в этой реакции в качестве ингибитора (антикатализатора). Это — частный случай общей закономерности, согласно которой кислотно-каталитические реакции ингибируются основаниями.

Ингибирующее действие воды можно компенсировать, добавляя сильную апротонную кислоту, например безводный $ZnCl_2$, связывающую воду.

Рассматриваемую реакцию можно осуществить и в совершенно других условиях, используя в качестве катализирующей среды концентрированную серную кислоту, к которой добавлена соль соответствующего галогенида (NaCl, KBr). К этому раствору при нагревании по каплям добавляется спирт, а возникающий алкилгалогенид по мере образования перегоняется в приемник.

Этерификация и дегидратация. Протонированные спирты аналогичны субстратам типа R—Y. Они способны к реакциям, сходным с процессами S_N2 и E2, поскольку $—OH_2^+$ относится к числу электроотрицательных уходящих групп.

Если в качестве нуклеофила, атакующего протонированную молекулу спирта, выступает другая молекула спирта, происходит кислотно-каталитическая этерификация:

$$R—OH_2^+ + ROH \rightarrow R—\overset{+}{\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{O}}}—R + H_2O \rightarrow R—O—R + H_3O^+$$

Это важный препаративный метод получения простых эфиров.

Параллельно может идти также обратимая реакция дегидратации (отщепления элементов воды) по аналогии с механизмом E2:

$$H—\overset{|}{\underset{|}{C}}—\overset{|}{\underset{|}{C}}—OH + H^+ \rightleftarrows H—\overset{|}{\underset{|}{C}}—\overset{|}{\underset{|}{C}}—OH_2^+$$

$$H_2O\!: + H—\overset{|}{\underset{|}{C}}—\overset{|}{\underset{|}{C}}—OH_2^+ \rightleftarrows H_3O^+ + \underset{|}{—C}=\underset{|}{C—} + H_2O$$

В зависимости от условий доминирует либо этерификация, либо дегидратация. Например, при добавлении по каплям этанола к концентрированной H_2SO_4 при 140 °C образуется преимущественно этиловый эфир, а при 170 °C — этилен.

При получении алкенов большое препаративное значение имеет кислотный катализ в условиях, которые внешне воспринимаются как гетерогенный катализ. В качестве катализатора используется Al_2O_3 или пористая глина. Сущность этого процесса можно представить следующим образом.

На поверхности твердых тел всегда имеется тонкая полимолекулярная пленка адсорбированной воды, если парциальное давление паров H_2O в окружающем пространстве не слишком низко. Такая пленка, сохраняющаяся при температурах, значительно превышающих температуру кипения воды, имеется и на поверхности Al_2O_3. Поскольку Al_2O_3 относится к числу апротонных кислот, то атомы Al, расположенные на поверхности, связывают каждый за счет своих вакантных орбиталей по молекуле воды, что приводит к возникновению сильной протонной кислоты (ансольвокислоты):

$$\begin{matrix}—O\\—O\\—O\end{matrix}\!\!>\!Al + H_2O \rightleftarrows \begin{matrix}—O\\—O\\—O\end{matrix}\!\!>\!Al \leftarrow OH_2^+ \underset{}{\overset{+H_2O}{\rightleftarrows}} \begin{matrix}—O\\—O\\—O\end{matrix}\!\!>\!Al \leftarrow OH + H_3O^+$$

Благодаря этому поверхностная пленка воды является достаточно высококислотной средой для того, чтобы катализировать установление равновесия между спиртом и алкеном. В зависимости от парциального давления воды над катализатором осуществляется дегидратация спирта или гидратация алкена в соответствии с приведенной выше схемой.

Следует отметить, что рассмотренная схема дегидратации, аналогичная механизму E2, не согласуется с приведенным выше ступенчатым механизмом гидратации алкена как частного случая электрофильного присоединения к двойной связи, поскольку принцип микроскопической обратимости требует, чтобы прямая и обратная реакции осуществлялись бы через одни и те же промежуточные состояния. С этой точки зрения с приведенным механизмом гидратации согласуется механизм $A_{Alk}1$ для дегидратации *:

$$H-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-OH + H^+ \rightleftarrows H-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-OH_2^+ \rightleftarrows$$

$$\rightleftarrows H-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}{}^+ + H_2O \rightleftarrows \overset{|}{\underset{|}{C}}=\overset{|}{\underset{|}{C}} + H_2O^+$$

Либо для гидратации следовало бы принять схему

$$H_3O^+ + -\underset{|}{C}=\underset{|}{C}- + 2H_2O \longrightarrow \left[H_2O^+-H\cdots\overset{|}{\underset{|}{C}}\cdots\overset{|}{\underset{|}{C}}\cdots:OH-H\cdots:OH_2\right]^{\ddagger}$$

$$H_2O + H_3O^+ + H-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-OH$$

Кислотный катализ кето-енольного равновесия. Эта реакция относится к типу A2, причем нуклеофильное замещение происходит у атома водорода:

$$-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-H + H^+ + A:^- \longrightarrow \left[-\overset{O^+-H}{\overset{\|}{C}}\cdots\underset{/\ \backslash}{C}-H\cdots:A^-\right]^{\ddagger} \longrightarrow -\overset{OH}{\overset{|}{C}}=\overset{|}{C}- + HA$$

Поскольку в состав активированного комплекса входят элементы кислоты АН, то имеет место общий кислотный катализ.

---

* Механизмы всех реакций присоединения к двойной связи и обратных им реакций элиминирования связаны принципом микроскопической обратимости. Этот термодинамический принцип гласит, что в равновесной системе $A \rightleftarrows B$ равновесие достигается также и для всех промежуточных стадий. Отсюда следует вывод об идентичности всех промежуточных продуктов и активированных комплексов для прямой и обратной реакций.

3. РЕАКЦИИ СПИРТОВ И КАРБОКСИЛЬНЫХ КИСЛОТ С ГАЛОГЕНАНГИДРИДАМИ

При реакциях спиртов и карбоксильных кислот с галогенангидридами минеральных кислот (PCl_5, PCl_3, $POCl$, HSO_3Cl, $SOCl_2$ и т. д.) в конечном счете происходит замещение гидроксильной группы атомом галогена. Реакции этого типа находят широкое препаративное применение, поскольку позволяют синтезировать галогениды и галогенангидриды карбоксильных кислот из доступных исходных соединений.

Первая ступень этих процессов представляет собой нуклеофильную атаку атома фосфора или серы, вследствие чего образуется сложный эфир — галогенангидрид соответствующей минеральной кислоты, например

$$R-OH+PCl_5 \longrightarrow R-\overset{+}{\underset{H}{O}}-PCl_4+Cl^- \rightleftarrows R-O-PCl_4+HCl$$

$$R-OH+PCl_3 \longrightarrow R-O-PCl_2+HCl \text{ и т.д.}$$

Это соединение реагирует дальше по схемам S_N1 или S_N2, $A_{Alk}1$ или $A_{Alk}2$:

$$HCl+PCl_3 \rightleftarrows Cl^- + H-PCl_3^+$$

$$Cl^- + R-O-PCl_2 \xrightarrow{S_N2} R-Cl + {}^-O-PCl_2$$

$${}^-O-PCl_2+HPCl_3 \longrightarrow HOPCl_2+PCl_3$$

или

$$R-O-PCl_2+HCl \rightleftarrows R-\overset{+}{\underset{H}{O}}-PCl_2+Cl^-$$

$$\left.\begin{array}{l} R-\overset{+}{\underset{H}{O}}-PCl_2 \longrightarrow R^+ + HOPCl_2 \\ R^+ + Cl^- \longrightarrow RCl \end{array}\right\} A_{Alk}1$$

$$R-\underset{H}{O}-PCl_2+Cl:^- \xrightarrow{A_{Alk}2} R-Cl+HOPCl_2$$

Реакции типа S_N1 или $A_{Alk}1$ у асимметрического углеродного атома сопровождаются рацемизацией, реакции типа S_N2 или $A_{Akl}2$ — обращением конфигурации. Однако в некоторых реакциях, относящихся к рассматриваемой группе, при замещении гидроксильной группы на атом галогена конфигурация сохраняется (см. раздел 2 главы XXIX).

4. КИСЛОТНО-КАТАЛИТИЧЕСКАЯ РАВНОВЕСНАЯ ГИДРАТАЦИЯ АЛЬДЕГИДОВ И КЕТОНОВ. ОБРАЗОВАНИЕ ПОЛУАЦЕТАЛЕЙ И АЦЕТАЛЕЙ

Протонирование карбонильных соединений по карбонильному кислороду или присоединение к последнему молекулы кислоты приводит к повышению электрофильности карбонильного углерода. Следовательно, все реакции нуклеофильного присоединения к карбонильной

группе подвержены, в принципе, кислотному катализу. Простейшим примером такой реакции является равновесная гидратация альдегидов и кетонов, идущая по схеме

$$\begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!\!>C=O + H^+ \rightleftarrows \begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!\!>C=\overset{+}{O}-H$$

$$\begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!\!>C=\overset{+}{O}-H + H_2O \rightleftarrows \begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix}OH\\OH_2^+\end{matrix}$$

$$\begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix}OH\\OH_2^+\end{matrix} \rightleftarrows \begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} + H^+$$

Если вместо H_2O в качестве нуклеофила выступает OH^-, то произведение концентрации протонированной формы и гидроксильных ионов не зависит от pH. Следовательно, некаталитическая гидратация — дегидратация, рассмотренная в разд. 2 главы XXI, кинетически неотличима от взаимодействия между протонированной формой и гидроксильными ионами:

$$\begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!\!>C=\overset{+}{O}-H + OH^- \rightleftarrows \begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} + H_2O$$

Механизм кислотно-каталитического образования полуацеталей и ацеталей связан в соответствии с принципом микроскопической обратимости с механизмом их кислотного гидролиза, рассмотренным выше.

Полуацетали получаются в результате промежуточного образования протонированной формы альдегида или кетона, обладающей повышенной электрофильностью, с последующей нуклеофильной атакой карбонильного углерода молекулой спирта:

$$\begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!\!>C=O + H^+ \rightleftarrows \begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!\!>C=\overset{+}{O}-H$$

$$\begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!\!>C=\overset{+}{O}-H + R''OH \longrightarrow \begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix}OH\\OR''\end{matrix} + H^+$$

Образование ацеталей осуществляется из полуацеталей и спирта по механизму $A_{Alk}2$:

$$R-\underset{R'}{\overset{OH}{C}}-OR'' + H^+ \rightleftarrows R-\underset{R'}{\overset{\overset{+}{O}H_2}{C}}-OR'' \underset{}{\overset{-H_2O}{\rightleftarrows}} R-\underset{R'}{C}=\overset{+}{O}R'' \overset{+R''OH}{\rightleftarrows} R-\underset{R'}{\overset{OR''}{C}}-OR'' + H^+$$

Здесь общее равновесие сдвинуто в сторону гидролиза или образования ацеталей в зависимости от соотношения концентраций воды и спирта в реакционной среде. Поэтому при избытке воды реакция идет в сторону практически полного гидролиза из-за малой концентрации спирта.

Однако положение меняется, когда спиртовой гидроксил, принимающий участие в образовании полуацетальной группировки, находится в составе той же молекулы, что и карбонильная группа. Это имеет место в случае таких гидроксиальдегидов и гидроксикетонов, которые могут давать пяти- или шестичленные ненапряженные циклические полуацетали, что характерно для глюкозы и других моносахаридов.

Образование циклических полуацеталей не сопряжено с уменьшением числа частиц и константа равновесия безразмерна, в то время как для бимолекулярного образования полуацеталей размерность равна моль $^{-1}$. С точки зрения закона действия масс, такое положение эквивалентно одномолярной концентрации спирта в случае образования циклического полуацеталя. С термодинамической точки зрения это значит, что образование циклического полуацеталя вследствие более отрицательной энтропии реакции более выгодно, чем бимолекулярное образование ацеталя из альдегида и спирта *. Поэтому истинные моносахариды (начиная с тетроз) находятся в водном растворе почти на 100% в виде циклических полуацетальных форм:

α-глюкофураноза ⇌ глюкоза ⇌ α-глюкопираноза

Путем кислотного гидролиза циклической полуацетальной формы и повторной циклизации образовавшейся альдегидной формы осуществляется превращение α-глюкозы в β-глюкозу и наоборот, вследствие чего между ними устанавливается равновесие:

α- ⇌ ⇌ β-

Поскольку при этом соответственно изменяется угол вращения плоскости поляризации света, то эта реакция получила название *мутаротации* глюкозы.

Кислотно-каталическая альдольная конденсация. Сочетание кислотно-каталитической енолизации с присоединением енольной формы к протонированному альдегиду или кетону приводит к образованию гид-

* Во втором случае реакция сопряжена с уменьшением числа частиц, что всегда связано с соответствующим уменьшением энтропии.

роксиальдегида или гидроксикетона, например:

$$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3 + H^+ \rightleftharpoons CH_3-\overset{\overset{+}{O}H}{\overset{\|}{C}}-CH_3 \rightleftharpoons CH_3-\overset{OH}{\overset{|}{C}}{=}CH_2 + H^+$$

$$CH_3-\overset{:OH}{\overset{|}{C}}{=}CH_2^{\,\delta-} + \overset{\delta+}{\overset{\overset{+}{O}H}{\overset{\|}{C}}}(CH_3)-CH_3 \longrightarrow CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_2-\overset{OH}{\overset{|}{C}}(CH_3)-CH_3 + H^+$$

5. РЕАКЦИИ ТИПА $A_{Ac}2$

Кислотно каталитическая этерификация и гидролиз сложных эфиров. Кислотно-каталитическая этерификация карбоксильных кислот — один из наиболее важных препаративных методов получения сложных эфиров этих кислот. Важное значение имеет также обратная реакция кислотного гидролиза сложных эфиров.

Реакции эти идут по схеме:

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-H + H^+ \rightleftharpoons R-\overset{\overset{+}{O}H}{\overset{\|}{C}}-OH \underset{}{\overset{+R'OH}{\rightleftharpoons}} R-\overset{:OH}{\overset{|}{C}}(OH)-\overset{+}{O}(H)R' \rightleftharpoons$$

$$\rightleftharpoons R-\overset{:OH}{\overset{|}{C}}(\overset{+}{O}H_2)-O-R' \overset{-H_2O}{\rightleftharpoons} R-\overset{\overset{+}{O}H}{\overset{\|}{C}}-OR' \rightleftharpoons R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OR' + H^+$$

В результате устанавливается равновесие

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH + R'-OH \overset{H+}{\rightleftharpoons} R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OR' + H_2O$$

В зависимости от концентрации реагентов равновесие может быть сдвинуто в сторону либо этерификации, либо гидролиза.

Поскольку активированный комплекс кислотного гидролиза сложных эфиров по строению близок к активированному комплексу их щелочного гидролиза (см. разд. 3, гл. XXI), а исходное состояние тождественно для обеих реакций, то наблюдается также одинаковое влияние стерических препятствий и любого вида резонанса. Увеличение эффективной электроотрицательности заместителя R понижает основность сложного эфира и в то же время увеличивает скорость нуклеофильной атаки на карбонильный углерод протонированной формы. Эти противоположные влияния практически полностью компенсируются, вследствие чего скорость кислотного гидролиза не зависит от индукционного влияния заместителя R.

Если в схеме кислотного гидролиза сложных эфиров заменить воду каким-либо спиртом, отличным от образующегося в результате гидролиза, получается схема для кислотно-каталитической переэтерификации сложных эфиров:

$$R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OR' + R''OH \overset{(H^+)}{\rightleftharpoons} R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OR'' + R'OH$$

Кислотный гидролиз амидов кислот. Реакция идет по схеме:

$$R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-NH_2 + H^+ \rightleftharpoons R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-NH_3^+ \overset{+H_2O}{\rightleftharpoons} R-\overset{:O^-}{\underset{OH_2^+}{C}}-NH_3^+ \rightleftharpoons$$

$$\rightleftharpoons R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OH_2^+ + NH_3 \rightleftharpoons R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OH + NH_4^+$$

При этом в результате образования аммиака в качестве одного из конечных продуктов расходуется моль кислоты на моль амида. Вследствие протонирования образовавшегося аммиака в кислой среде реакция идет до конца, аналогично тому, как идет до конца щелочной гидролиз сложных эфиров.

Кислотный гидролиз алд- и кетиминов, оксимов, гидразонов и семикарбазонов. Общая схема для этих реакций следующая:

$$\begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!\!>C=\ddot{N}-X + H^+ \rightleftharpoons \begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!\!>C=\underset{H}{\overset{+}{N}}-X \overset{+H_2O}{\rightleftharpoons} \begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!\!>\overset{OH_2^+}{C}-NHX \rightleftharpoons$$

$$\rightleftharpoons \begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!\!>\overset{:OH}{C}-\overset{+}{N}H_2X \overset{-NH_2X}{\rightleftharpoons} \begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!\!>C=\overset{+}{O}-H \rightleftharpoons \begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!\!>C=O + H^+$$

Аналогично кислотному гидролизу амидов кислот, эти реакции идут в кислой среде до конца.

Кислотный гидролиз ангидридов и галогенангидридов карбоксильных кислот. Эти реакции идут по следующим схемам:

$$R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-R + H^+ \rightleftharpoons R-\overset{\overset{+OH}{\|}}{C}-O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-R \overset{+H_2O}{\rightleftharpoons} R-\underset{^+OH_2}{\overset{OH}{C}}-O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-R \rightleftharpoons$$

$$\rightleftharpoons R-\underset{:OH}{\overset{:OH}{C}}-O-\overset{\overset{+OH}{\|}}{C}-R \longrightarrow 2R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OH + H^+$$

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Hal + H^+ \rightleftharpoons R-\overset{^+OH}{\overset{\|}{C}}-Hal \xrightleftharpoons{+H_2O} R-\underset{\overset{+}{O}H_2}{\overset{:OH}{C}}-Hal \rightleftharpoons$$

$$\rightleftharpoons R-\underset{:OH}{\overset{:OH}{C}}-Hal \longrightarrow R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH + H^+ + Hal^-$$

6. КИСЛОТНО-КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПЕРЕГРУППИРОВКИ

Пинаколиновая перегруппировка. Эта реакция типична для пинаконов — гликолей с двумя третичноспиртовыми гидроксилами у соседних атомов углерода. При протонировании одной из гидроксильных групп возникает ситуация, напоминающая условия перегруппировки ионов карбония: миграции радикала R способствует, с одной стороны, выталкивающее действие кислородного атома непротонированной гидроксильной группы, а с другой стороны, отход уходящей группы $-OH_2^+$. Общая схема реакции

$$\begin{matrix} R \\ | \\ R-C-OH \\ | \\ R-C-OH \\ | \\ R \end{matrix} + H^+ \rightleftharpoons \begin{matrix} R \\ | \\ R-C-\overset{+}{O}H_2 \\ | \\ R-C-OH \\ | \\ R \end{matrix} \xrightarrow{+H_2O} \begin{matrix} R \\ | \\ R-C-\overset{+}{O}H_2 \\ | \\ R-C\text{⋯}O-H\cdots OH_2 \\ | \\ R \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} R \\ | \\ R-C-R + H_2O \\ | \\ C{=}O + H_3O^+ \\ | \\ R \end{matrix}$$

Если все радикалы R — группы $-CH_3$, то конечный продукт — диметилбутанон — носит тривиальное название *пинаколин*. Отсюда происходит и название перегруппировки.

Бекмановская перегруппировка. Эта перегруппировка, характерная для кетоксимов, осуществляется по схеме

$$\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>C{=}N^{\diagup OH} + H^+ \longrightarrow \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>C{=}N^{\diagup \overset{+}{O}H_2} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow R-\overset{+}{C}{=}N-R' + H_2O \xrightarrow{-H^+} R-\overset{OH}{\overset{|}{C}}{=}N-R' \rightleftharpoons R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH-R'$$

Мигрирует всегда радикал, расположенный в положении «анти» по отношению к гидроксильной группе. В результате перегруппировки образуется соответствующий N-замещенный амид карбоксильной кислоты.

7. ДРУГИЕ СЛУЧАИ КИСЛОТНОГО КАТАЛИЗА

Нуклеофильное замещение в азотсодержащих гетероциклах. Наличие центра основности на атоме азота в таких гетероциклах дает возможность получить соответствующие протонированные формы, элек-

трофильность которых существенно повышена. Это создает условия для кислотного катализа нуклеофильного замещения:

$$\text{C}_5\text{H}_4\text{N-Cl} + H^+ \rightleftharpoons \text{C}_5\text{H}_4\overset{+}{\text{N}}\text{H-Cl} \xrightarrow{+RNH_2} \text{C}_5\text{H}_4\text{N-NHR} + HCl$$

Превращение сульфокислот в сульфохлориды. В смесях хлорсульфоновой и серной кислот или в чистой хлорсульфоновой кислоте происходит кислотно-каталитическое превращение сульфокислот в соответствующие сульфохлориды:

$$Ar-SO_2OH + 2H^+ \rightleftharpoons Ar-S(OH)_3^{2+}$$

$$Ar-S(OH)_3^{2+} + HSO_3Cl \rightleftharpoons Ar-S(OH)_2^{2+}(Cl) + H_2SO_4$$

$$Ar-S(OH)_2^{2+}(Cl) \rightleftharpoons ArSO_2Cl + 2H^+$$

Это пример кислотно-каталитической реакции в исключительно сильнокислой среде, причем достаточно реакционноспособным является лишь дважды протонированный субстрат. Вследствие этого скорость реакции пропорциональна квадрату кислотности h_0 среды.

Поскольку хлорсульфоновая кислота существенно сильней серной, то высокая кислотность среды создается присутствием HSO_3Cl, а H_2SO_4 является в данном случае ингибитором благодаря проявлению своих основных свойств.

В результате реакции устанавливается равновесие, тем больше сдвинутое в сторону образования сульфохлорида, чем выше концентрация HSO_3Cl и ниже концентрация H_2SO_4.

Общий кислотный катализ разложения алифатических диазосоединений. Алифатические диазосоединения обладают центром основности карбанионного характера, что видно из следующей предельной структуры:

$$R-\overset{-}{\underset{|}{\text{C}}}(R')-\overset{+}{N}\equiv N$$

Поэтому они способны реагировать с водородными кислотами, причем переход протона от кислоты к диазосоединению является самой медленной стадией брутто-процесса. Следовательно, имеет место общий кислотный катализ.

Возникающая в этой медленной стадии сопряженная кислота алифатического диазосоединения подвергается быстрому гетеролизу с образованием иона карбония. Последний быстро взаимодействует с нуклеофилами, в том числе и с анионами кислоты, служащей источником

протона

$$RR'\overset{-}{\ddot{C}}-\overset{+}{N}\equiv N+A-H \xrightarrow[\text{(медленно)}]{} RR'CH-\overset{+}{N}\equiv N+A:^{-}$$

$$RR'CH-\overset{+}{N}\equiv N \xrightarrow[\text{(быстро)}]{} RR'\overset{+}{C}H+N_2\uparrow$$

$$RR'\overset{+}{C}H+A:^{-} \xrightarrow[\text{(быстро)}]{} RR'CH-A$$

В качестве конечного продукта образуется сложный эфир катализирующей кислоты. Кроме того, при проведении реакции в амфотерном растворителе одновременно образуется продукт взаимодействия ионов карбония с молекулами растворителя:

$$RR'\overset{+}{C}H+:SH \xrightarrow[\text{(быстро)}]{} RR'CH-S+H^{+}$$

В качестве конкретного примера приведем реакцию дифенилдиазометана с бензойной кислотой в этанольном растворе:

$$(C_6H_5)_2\overset{-}{\ddot{C}}-\overset{+}{N}\equiv+C_6H_5COOH \rightarrow (C_2H_5)_2CH-\overset{+}{N}\equiv N+C_6H_5COO:^{-}$$

$$(C_6H_5)_2CH-\overset{+}{N}\equiv N \rightarrow (C_6H_5)_2\overset{+}{C}H+N_2\uparrow$$

$$(C_6H_5)_2\overset{+}{C}H+C_6H_5COO:^{-} \rightarrow C_6H_5COO-CH(C_6H_5)_2$$

$$(C_6H_5)_2\overset{+}{C}H+C_6H_5\ddot{O}H \xrightarrow{+C_6H_5COO:^{-}} (C_6H_5)_2CH-OC_2H_5+C_6H_5COOH$$

В рассматриваемых реакциях кислотный катализ сводится к дестабилизации исходного состояния в результате присоединения протона, поскольку при этом исчезает полярное сопряжение между диазониевой группой и карбанионным центром.

Катализ нуклеофильного замещения апротонными кислотами. В реакциях ацилирования и алкилирования ароматических соединений по Фриделю — Крафтсу имеет место увеличение электрофильности ацил- и алкилгалогенидов, вызванное комплексообразованием с безводным хлористым алюминием в качестве апротонной кислоты. Механизм такого катализа уже был рассмотрен выше. В случае алкилирования алкилгалогенидами каталитический эффект вызван резким увеличением активности электроотрицательной уходящей группы вследствие присоединения к ней молекулы апротонной кислоты. Это — частный случай катализа апротонными кислотами нуклеофильного замещения. Например, мягкий центр общей основности у первого атома электроотрицательной уходящей группы способен к взаимодействию с катионами металлов, склонными к комплексообразованию:

$$R-Cl:+Ag^{+} \rightleftarrows R-\overset{+}{Cl}-Ag$$

$$R-Br:+Cu^{+} \rightleftarrows R-\overset{+}{Br}-Cu$$

$$R-Cl:+Cu^{2+} \rightleftarrows R-\overset{+}{Cl}-\overset{+}{Cu}$$

Благодаря такому комплексообразованию увеличивается скорость как гетеролитической диссоциации, так и реакций типа S_N2. Если на

блюдается относительно большее ускорение гетеролиза, то может произойти изменение механизма S_N2 для некаталитической реакции в S_N1 для каталитической.

В качестве частного примера такого катализа приведем взаимодействие алкилиодидов с $AgNO_2$:

$$R-I: + Ag^+[^-:O-\ddot{N}=O \leftrightarrow O=\ddot{N}-O:^-] \rightleftarrows R-\overset{+}{I}-Ag + NO_2^-$$

$$\left(^-:O\right)\!\!\left(O\right)\!\!\geq N: + R-\overset{+}{I}-Ag \xrightarrow{S_N2} R-NO_2 + AgI$$

$$R-\overset{+}{I}-Ag \longrightarrow R^+ + AgI$$

$$R^+ + {}^-:O-N=O \longrightarrow R-O-NO$$

$$\xrightarrow{E1} \text{алкен} + HNO_2$$

Если реакция идет по механизму S_N2, что наблюдается для первичных иодидов типа RCH_2I, из двух нуклеофильных центров нитрит-иона более активным оказывается мягкий центр у азота, вследствие чего образуется преимущественно нитросоединение. При S_N1-процессе (вторичные и особенно третичные иодиды типа $RR'CHI$ и $RR'R''I$ соответственно) положительно заряженный карбониевый углерод атакуется преимущественно центром нуклеофильности на атоме кислорода нитрит-иона, несущим отрицательный заряд. Благодаря этому в качестве главного продукта образуется алкилнитрит. Одновременно увеличивается также удельный вес элиминирования.

8. НЕКОТОРЫЕ ТИПЫ ОСНОВНО-КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Разложение соединений типа $RR'C(OH)I$ **и** $RR'C(NH_2)I$. Соединения, в которых гидроксильная или амино-группа и электроотрицательная уходящая группа находится при одном и том же атоме углерода, способны к гетеролитической диссоциации, подверженной основному катализу. Образующееся при кислотной диссоциации таких соединений сопряженное основание содержит отрицательно заряженный атом кислорода или азота в качестве очень активной выталкивающей группы, вследствие чего происходит быстрое превращение в соответствующее карбонильное соединение

$$RR'C(OH)Y \underset{}{\overset{-H^+}{\rightleftarrows}} RR'C(O:^-)Y \longrightarrow RR'C{=}O + Y:^-$$

Если равновесие такой брутто-реакции сдвинуто вправо, то соединения рассматриваемого типа (гидратные формы карбонильных соединений, геминальные галогеноспирты и галогеноамины и т. д.) оказываются нестабильными и не могут быть получены в чистом виде.

По этой же причине оказываются нестабильными и ортокислоты:

$$R{-}C(OH)_3 \rightleftharpoons R{-}C(\ddot{O}^-)(OH)_2 \longrightarrow R{-}C(=O){-}OH + OH^-$$

Роль основного катализатора может при этом играть сам субстрат за счет центра основности на атоме кислорода.

Основно-каталитическая алдольная конденсация. Этот тип реакции основан на способности карбонильных соединений реагировать в качестве как карбокислот, так и электрофилов за счет центра на карбонильном углероде. Реакции идут по схеме

$$-\overset{H}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H \underset{}{\overset{-H^+}{\rightleftharpoons}} -\overset{\delta^-}{C}{=}\overset{\ddot{O}^-}{\overset{|}{C}}- \xrightarrow{+\,-\overset{H}{\overset{|}{C}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H}$$

$$\longrightarrow -\overset{H}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}-\overset{\dot{O}^-}{\overset{|}{\underset{H}{\underset{|}{C}}}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H \xrightarrow{+H^+} -\overset{H}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}-\overset{OH}{\overset{|}{\underset{H}{\underset{|}{C}}}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H$$

В итоге возникает β-гидроксиальдегид или β-гидроксикетон, как и в результате кислотно-каталитического варианта алдольной конденсации.

Конкретным примером может служить конденсация ацетальдегида:

$$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H \overset{-H^+}{\rightleftharpoons} H-\overset{O:^-}{\overset{|}{C}}{=}\overset{\delta^-}{C}H_2 \xrightarrow{+\,CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H} CH_3-\overset{O:^-}{\overset{|}{C}H}-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H \xrightarrow{+H^+}$$

$$\longrightarrow CH_3-\overset{OH}{\overset{|}{C}H}-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H$$

3-гидрокси-1-бутанал
или 1-бутанал-3-ол (альдол)

В молекуле формальдегида отсутствуют α-С—Н-связи, но тем не менее это соединение является карбокислотой вследствие большой электроотрицательности карбонильной группы. Поэтому формальдегид способен к альдольной конденсации в щелочной среде, хотя и по несколько видоизмененной схеме

$$H-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H + OH^- \rightleftharpoons H-\overset{O}{\overset{\|}{C}}:^- + H_2O$$

$$H-\overset{O}{\overset{\|}{C}}:^- + H-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H \longrightarrow {}^-{:}O-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H + H_2O \longrightarrow HO-CH-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H + OH^-$$

$$HO-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H \xrightarrow{+\,H\overset{O}{\overset{\|}{C}}:^-} HOCH_2-\overset{O:^-}{\overset{|}{C}H}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H \xrightarrow{+H_2O} HOCH_2-\overset{OH}{\overset{|}{C}H}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H$$

Таким путем образуются полигидроксиальдегиды и кетоны, в том числе и представители класса моносахаридов.

Реакции альдольной конденсации могут быть осложнены вторичным процессом, именуемым *кротонизацией*. В цвиттер-ионной таутомерной форме β-гидроксикарбонильного соединения возникает обстановка сильного выталкивания с участием двойной связи в качестве проводника электронного смещения:

$$\mathrm{Ar{-}CH(OH){-}CH_2{-}C({=}O){-}Ar \rightleftharpoons Ar{-}CH(\overset{+}{O}H_2){-}CH{=}C(:O^-){-}Ar \longrightarrow Ar{-}CH{=}CH{-}C({=}O){-}Ar}$$

Эта реакция особенно характерна для систем с ароматическими заместителями, поскольку как цвиттер-ион, так и активированный комплекс, напоминающий продукт реакции, стабилизированы сопряжением двойной связи с π-электронной системой ароматического ядра. Результат реакции эквивалентен дегидратации соответствующего гидроксикетона.

Клайзеновская конденсация. Эту реакцию называют также *сложноэфирной конденсацией*, хотя область ее применения значительно шире.

Сущность клайзеновской конденсации сводится к реакции карбанионного центра сопряженного основания карбокислоты с карбонильными соединениями типа $\mathrm{R{-}C({=}O){-}Y}$, в которых карбонильный углерод связан с электроотрицательной уходящей группой. Осно́вный катализ сводится к диссоциации карбокислоты. Общая схема реакций этого типа

$$\mathrm{X{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}H + RO{:}^- \rightleftharpoons X{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{:}^- + ROH}$$

$$\mathrm{X{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{:}^- + R{-}C({=}O){-}Y \longrightarrow X{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}C(:O^-)(R){-}Y \longrightarrow X{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}C({=}O){-}R + Y{:}^-}$$

В соответствии с определением карбокислот группа X— должна принадлежать к числу проявляющих —*R*-характер.

Существенным частным случаем является конденсация сложных эфиров. Например, при клайзеновской конденсации этилацетата образуется этиловый эфир ацетоуксусной кислоты:

$$\mathrm{C_2H_5O{-}C({=}O){-}CH_3 \xrightarrow{C_2H_5O{:}^-} C_2H_5O{-}C({=}O){-}CH_2{:}^- \xrightarrow{+CH_3{-}C({=}O){-}OC_2H_5}}$$

$$\mathrm{\longrightarrow CH_3{-}C(:O^-)(OC_2H_5){-}CH_2{-}C({=}O){-}OC_2H_5 \longrightarrow CH_3{-}C({=}O){-}CH_2{-}C({=}O){-}OC_2H_5 + C_2H_5O^-.}$$

Во избежание гидролиза эти реакции осуществляют в безводной среде, используя в качестве катализатора алкоголятные анионы.

При синтезе ацетоуксусного эфира к безводному этилацетату добавляется металлический натрий. Необходимый для инициирования реакции этанол всегда содержится в виде следов в этилацетате.

Разложение эфиров β-кетокислот щелочью. В концентрированном растворе щелочи происходит катализированное гидроксильными ионами гетеролитическое разложение соединений типа $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH-X$, где $-X$ — это $-R$-группа. Это относится и к эфирам β-кетокислот:

$$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\underset{R}{\underset{|}{\overset{R}{\overset{|}{C}H}}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OR' + :OH^- \rightleftharpoons R-\underset{OH}{\underset{|}{\overset{:O^-}{\overset{|}{C}}}}-\underset{R}{\underset{|}{CH}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OR' \longrightarrow$$

$$\longrightarrow CH_3COOH + R-\overset{\delta-}{C}H=\overset{:O^-}{\overset{|}{C}}-OR' \xrightarrow{+H^+} R-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OR'$$

С помощью реакций соответствующих енолятных ионов с галогенидами, идущих по механизмам S_N1 или S_N2, можно получить замещенные в α-положении к сложноэфирной группировке ацетоуксусные эфиры:

$$\left[\begin{array}{c} CH_3-\overset{O:^-}{\overset{|}{C}}=CH-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OC_2H_5 \\ \updownarrow \\ CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\overset{..}{\overset{-}{C}}H-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OC_2H_5 \end{array}\right] + RCl \longrightarrow CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\underset{R}{\underset{|}{CH}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OC_2H_5 + Cl^-$$

Енолят натрия ацетоуксусного эфира получают добавлением металлического натрия к ацетоуксусному эфиру, содержащему заметную примесь енольной формы. При этом следует иметь в виду, что енолятные анионы способны при этом служить оснóвными катализаторами, обеспечивающими возникновение равновесной концентрации енольной формы из карбонильной по мере расходования первой на образование енолята.

Получение замещенных ацетоуксусных эфиров с последующим их разложением в концентрированной щелочи является классической методикой синтеза карбоксильных кислот типа RCH_2-COOH или $R'R''CHCOOH$. Беря в качестве галогенида галогеноэфиры карбоксильных кислот, можно таким способом получать двухосновные кар-

боксильные кислоты:

$$CH_3-\overset{:O^-}{\overset{|}{C}}=CH-COOC_2H_5 + ClCH_2COOC_2H_5 \longrightarrow CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\underset{CH_2COOC_2H_5}{\underset{|}{CH}}-COOC_2H_5 \xrightarrow[-CH_3COOH]{+:OH^-}$$

$$\longrightarrow \begin{matrix} \ddot{C}H-COOC_2H_5 \\ | \\ CH_2-COOC_2H_5 \end{matrix} \xrightarrow{+H^+} \begin{matrix} CH_2COOC_2H_5 \\ | \\ CH_2COOC_2H_5 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH_2COOH \\ | \\ CH_2COOH \end{matrix}$$

Декарбоксилирование карбоксильных кислот. В присутствии даже разбавленной щелочи карбоксильная группа теряет протон с образованием карбоксилатной группы. Последняя может инициировать, по механизму выталкивания, гетеролиз анионов типа $^-O_2C-C-X$, где X — заместитель типа —*R*. Этим обусловлено катализированное основаниями замещение карбоксильной группы на атом водорода:

$$X-CH_2-COOH \underset{}{\overset{-H^+}{\rightleftharpoons}} X-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\ddot{O}:^- \longrightarrow X-\ddot{C}H_2^- + CO_2\uparrow$$

$$X-\ddot{C}H_2^- + H^+ \longrightarrow X-CH_3$$

Эта реакция называется *декарбоксилированием*. Она характерна для дикарбоксильных кислот, обе карбоксильные группы которых соединены с одним и тем же sp^3-углеродным атомом, а также для β-кетокислот, в том числе и замещенных ацетоуксусных кислот типа $CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\overset{R}{\overset{|}{C}H}-COOH$, образующихся при гидролизе разбавленной щелочью соответствующих сложных эфиров, о синтезе которых шла речь выше. Декарбоксилирование этих кислот позволяет получить, исходя из ацетоуксусного эфира, различные кетоны строения $CH_3-\underset{O}{\underset{\|}{C}}-CH\langle^{R'}_{R''}$.

Наряду с ацетоуксусным эфиром для синтеза различных кислот типа RCH_2COOH или $RR'CHCOOH$ может быть использован также диэтиловый эфир малоновой кислоты:

$$\begin{matrix} O \\ \| \\ C-OC_2H_5 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ C-OC_2H_5 \\ \| \\ O \end{matrix} \xrightarrow[-1/2\,H_2]{+Na} \begin{matrix} ^-:O \\ | \\ C-OC_2H_5 \\ \| \\ \bar{C}H \\ | \\ C-OC_2H_5 \\ \| \\ O \end{matrix} \xrightarrow{+RCl} \begin{matrix} O \\ \| \\ C-OC_2H_5 \\ | \\ R-CH \\ | \\ C-OC_2H_5 \\ \| \\ O \end{matrix} \xrightarrow{\text{гидролиз}}$$

$$\longrightarrow R-\begin{matrix} COOH \\ | \\ CH \\ | \\ COOH \end{matrix} \xrightarrow{\text{декарбоксилирование}} R-CH_2COOH + CO_2$$

Бензиловая перегруппировка. В щелочной среде диарилэтандионы (дифенилэтандион имеет тривиальное название бензил) превращаются в α-гидроксидиарилуксусные кислоты:

$$Ar{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}Ar + OH^- \longrightarrow HO{-}\underset{Ar}{\overset{:O^-}{C}}{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}Ar \longrightarrow (Ar)_2\overset{O^-}{C}{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}OH \longrightarrow (Ar)_2\overset{OH}{C}{-}COO^-$$

Миграция арильного радикала осуществляется в результате выталкивающего влияния отрицательно заряженного атома кислорода. В остальном реакция аналогична перегруппировкам ионов карбония. Бензиловая перегруппировка может рассматриваться как непосредственная иллюстрация того, что карбонильная группа частично обладает характером иона карбония.

Щелочной гидролиз хлороформа. Хлороформ способен реагировать со щелочью в качестве карбокислоты. Образовавшийся карбанион имеет тенденцию к гетеролитической диссоциации, поскольку отрицательный заряд на атоме углерода способствует отходу хлорид-иона. В результате образуется нейтральный дихлорметилен, т. е. карбеновая структура (см. раздел 3 главы XXIV и раздел 2 главы XXVII):

$$Cl_3CH + OH^- \longrightarrow Cl_3C:^- + H_2O$$

$$Cl_2\overset{-\cdot\cdot}{C}{-}Cl \longrightarrow Cl_2C: + Cl^-$$

Дихлорметилен либо вступает в реакции присоединения, специфические для карбенов, либо после присоединения иона гидроксила или молекулы воды гидролизуется дальше до муравьиной кислоты:

$$Cl_2C: + OH^- \longrightarrow Cl_2\overset{\cdot\cdot -}{C}{-}OH \rightleftharpoons Cl_2CH{-}O:^-$$

$$^-\ddot{O}{-}\underset{Cl}{CH}{-}Cl \longrightarrow O{=}CH{-}Cl + Cl^-$$

$$O{=}CH{-}Cl \xrightarrow{+OH^-} HCOOH + Cl^-$$

К тому же результату ведет цепь превращений, инициированная нуклеофильным замещением атома Cl на —OH:

$$HCCl_2{-}Cl + OH^- \longrightarrow HCCl_2OH + Cl^-$$
$$HCCl_2OH + :OH^- \longrightarrow HCCl_2{-}O^-$$

и дальше по аналогии с предыдущей схемой.

Щелочное разложение нитрозамидов. При щелочном гидролизе нитрозамидов (точнее, N-алкилнитрозамидов) в качестве конечного продукта возникают соответствующие алифатические диазосоединения:

$$R{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}\underset{N=O}{N}{-}CH_2R' + :OH^- \longrightarrow R{-}\underset{OH}{\overset{:O^-}{C}}{-}\underset{N=O}{N}{-}CH_2R' \longrightarrow R{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}OH + R'{-}CH_2{-}N{=}N{-}O:^-$$

алкилнитрозамид

$$R'-CH_2-N{=}N-O:^- \rightleftharpoons R'-\ddot{C}H-\ddot{N}{=}N-OH \longrightarrow R'-\bar{\ddot{C}}H-\overset{+}{N}{\equiv}N + :OH^-$$

Исходный нитрозамид может быть получен в результате взаимодействия N-алкиламида кислоты с азотистой кислотой, по аналогии с получением нитрозаминов из вторичного амина и HNO_2 (см. раздел 9 главы XXI).

Галогенирование амидов кислот. В амидах кислот активность нуклеофильного центра на атоме азота подавлена в результате индукционного и резонансного влияния ацильного заместителя. Одновременно амиды обладают повышенной N—H-кислотностью, что дает возможность применить основный катализ для повышения нуклеофильности центра на атоме азота. Примером такого катализа служит N-галогенирование амидов кислот гипогалогенитами в щелочной среде:

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH_2 \rightleftharpoons R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\ddot{N}H^- + H^+$$

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\underset{H}{\underset{|}{\ddot{N}}}:^- + \overset{\delta+}{Cl} \rightarrow \overset{\delta-}{OH} \longrightarrow R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NHCl + :OH^-$$

Приведенная реакция характерна для амидов не только карбоксильных кислот:

$$CH_3-C_6H_4-SO_2-\ddot{N}H_2 \rightleftharpoons CH_3-C_6H_4-SO_2-\ddot{\bar{N}}H + H^+ \xrightarrow{+Cl-OH}$$

п-толуенсульфонамид

$$\longrightarrow CH_3-C_6H_4-SO_2-NHCl$$

N-хлоро-*п*-толуенсульфонамид

Аналогичным способом на галоген может быть замещен и второй атом водорода в амидной группе.

Глава XXIV

ГОМОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ

1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Гомолитический разрыв σ-связи представляет собой термическую диссоциацию, которая осуществляется, если энергия валентных колебаний, приходящаяся на данную связь, превышает энергию ее диссоциации. Гомолитическая диссоциация приводит к образованию двух свободных радикалов

$$-\underset{|}{C}-\underset{|}{C}- \longrightarrow -\overset{|}{\underset{|}{C}}\cdot + \cdot\overset{|}{\underset{|}{C}}- \quad \text{и т. д.}$$

Такие реакции всегда эндотермичны, причем энергия активации равна или больше энергии разрыва связи. При этом надо иметь в виду, что энергия разрыва связи в общем не равна средней термодинамической энергии образования этой связи из элементов, за исключением частного случая двухатомных молекул (см. раздел 1 главы VII).

Скорость гомолитической диссоциации определяется при данной температуре строением рассматриваемого соединения и возрастает с повышением температуры тем быстрее, чем больше энергия диссоциации. Влияние растворителя имеет второстепенное значение, явления катализа отсутствуют.

Значение реакций типа гомолитической диссоциации сводится в первую очередь к возникновению свободных радикалов, способных инициировать последующие стадии подчас весьма сложных брутто-реакций.

2. РАВНОВЕСНАЯ ГОМОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ

Гомолитическая диссоциация может быть равновесной только при условии, что единственным процессом, протекающим с участием образовавшихся свободных радикалов, является их рекомбинация в исходное соединение. Это возможно только в случае инертных свободных радикалов, не способных вступать в реакции с молекулами, присутствующими в реакционной среде. Другими словами, свободные радикалы должны быть достаточно стабильными.

Поскольку активированное состояние гомолитической диссоциации мало чем отличается от конечного, то стабильность образующихся свободных радикалов одновременно означает относительно большую скорость диссоциации и протекание реакции с заметной скоростью и при относительно низких температурах.

Основным фактором, стабилизирующим свободные радикалы, следует считать неполярное сопряжение свободнорадикального центра с π-электронными системами. Такие стабилизированные резонансом свободные радикалы возникают, например, при диссоциации связи C—C в этане, замещенном шестью арильными группами:

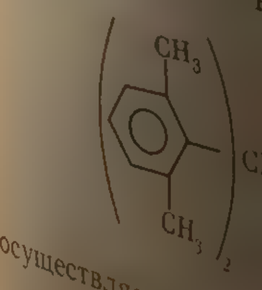
$$Ar_3C-CAr_3 \rightleftarrows 2Ar_3C\cdot$$

Уже гексафенилэтан диссоциирует в бензеновом растворе сравнительно быстро при комнатной температуре *. Заменяя фенилы бифенильными или нафтильными заместителями или вводя в фенильные группы *о*- или *п*-заместители, можно добиться существенного увеличения степени диссоциации.

Наряду с σ-связями C—C к равновесной гомолитической диссоциации способны также σ-связи N—N:

$$Ar_2N-NAr_2 \rightleftarrows 2Ar_2N\cdot$$

* В децимолярном растворе (растворитель бензен) степень диссоциации гексафенилэтана при 23°C равна 0,024.



Приведенные схемы равновесного образования свободных радикалов соответствуют взглядам, которые обычно излагаются во всех руководствах по органической химии. Однако в последние годы получены данные (из спектров ЯМР), говорящие за то, что в ряде случаев димеризация свободных радикалов не приводит к образованию замещенного этана.

Гексафенилэтан, его замещенные и другие гексаарилэтаны характеризуются наличием в молекуле столь больших стерических напряжений, что такие соединения вообще не способны к существованию. Равновесная димеризация трифенилметильного радикала происходит поэтому по следующей схеме:

$$(C_6H_5)_3C\cdot + C_6H_5-\dot{C}(C_6H_5)_2 \rightleftarrows (C_6H_5)_3C-C_6H_5(H)=C(C_6H_5)_2$$

1-трифенилметил-4-дифенилметилиден-2,5-циклогексадиен

При этом образуется не гексафенилметан, а соединение с гексадиеновой структурой.

Диссоциация димера такого строения на свободные радикалы обусловливается не только резонансной стабилизацией последних, но и стерической дестабилизацией молекулы димера. Поэтому степень диссоциации димера заметно возрастает по мере введения в пара-положение фенильных групп все более объемистых заместителей. *R*-Значение $\lg K_{дис}$ линейно зависит от стерических постоянных заместителей R с отрицательным значением δ (см. уравнение 12 стр. 233), что свидетельствует о стерическом содействии диссоциации:

$$Ar_3C-C_6H_4(R)=CAr_2$$

Производные этана диссоциируют на свободные радикалы значительно труднее. Например, диссоциация соединения

$$(2,6-(CH_3)_2C_6H_3)_2CH-CH(C_6H_3(CH_3)_2-2,6)_2 \longrightarrow 2\,(2,6-(CH_3)_2C_6H_3)_2\dot{C}H$$

осуществляется лишь при 200 °С.

3. ПИРОЛИЗ

Если свободные радикалы, возникшие в результате гомолитической диссоциации, особо не стабилизированы за счет сопряжения, то практически существенная диссоциация связей С—С возможна только

при повышенной температуре (300—500 °С). Поэтому такие реакции называются *пиролитическими*.

Поскольку при пиролизе возникают очень реакционноспособные свободные радикалы, то соответствующая гомолитическая диссоциация

$$R{-}R' \longrightarrow R\cdot + R'\cdot$$

практически необратима вследствие вторичных реакций с участием этих свободных радикалов.

Дальнейшая гомолитическая диссоциация первичных свободных радикалов осуществляется по механизму радикального выталкивания

$$R{-}CH_2{-}\dot{C}H_2 \longrightarrow R\cdot + CH_2{=}CH_2$$

При относительно более низкой температуре идет пиролиз диазометана с образованием молекулярного азота и метиленового осколка, для которого более стабильно триплетное состояние, соответствующее бирадикалу в состоянии гибридизации *sp*, причем неспаренные электроны расположены, согласно правилу Гунда, на разных *p*-орбиталях:

$$CH_2N_2 \longrightarrow H_2C\colon + N_2$$

$$\underset{\text{синглетное состояние}}{H_2C\colon} \longrightarrow \underset{\text{триплетное состояние}}{H_2\dot{C}\cdot}$$

Замещенные электронейтральные метилены называются *карбенами*. Для них также возможно синглетное состояние, соответствующее *sp*-гибридизации атома углерода, причем одна из σ-орбиталей занята неподеленной электронной парой, а *p*-орбиталь остается вакантной. Однако это состояние энергетически менее выгодно.

Также относительно легко происходит диссоциация на свободные радикалы диалкилперекисей и перекисей кислот

$$(CH_3)_3C{-}O{-}O{-}C(CH_3)_3 \longrightarrow 2(CH_3)_3C{-}O\cdot$$

$$C_6H_5{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}O{-}O{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}C_6H_5 \longrightarrow 2C_6H_5{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}O\cdot \longrightarrow 2C_6H_5\cdot + 2CO_2$$

Образовавшиеся карбоксильные (на схеме — бензоатные) свободные радикалы неустойчивы и согласно механизму радикального выталкивания диссоциируют дальше с образованием CO_2 и соответствующих алкильных или арильных свободных радикалов.

Свободные алкильные радикалы генерируются при относительно низких температурах в результате пиролиза некоторых металлорганических соединений. В качестве примера можно привести пиролиз тетраэтилсвинца

$$Pb(C_2H_5)_4 \longrightarrow Pb + 4C_2H_5\cdot$$

используемого благодаря отмеченной способности генерировать свободные радикалы в качестве антидетонационной добавки к моторному топливу.

4. ФОТОЛИЗ

Гомолитическая диссоциация σ-связи может осуществляться также в результате поглощения кванта света, обладающего достаточной энергией. При этом происходит возбуждение молекулы в триплетное состояние, после чего следует диссоциация. В качестве примера можно привести фотолиз Cl_2 и ацетона

$$Cl_2 \xrightarrow{+h\nu} 2Cl\cdot$$

$$CH_3\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-CH_3 \xrightarrow{+h\nu} CH_3-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}\cdot + CH_3\cdot$$

Глава XXV

РАДИКАЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ

1. ФОТОХИМИЧЕСКОЕ ГАЛОГЕНИРОВАНИЕ

Атомы хлора или брома, возникающие при фотолизе соответствующих молекулярных галогенов, способны вступать в реакции гомолитического замещения у атома водорода. При освещении смеси Cl_2 и какого-либо алкана, например метана, светом с подходящей длиной волны протекают следующие элементарные процессы:

а) инициирование цепи

$$Cl_2 \xrightarrow{+h\nu} 2Cl\cdot$$

б) цикл цепной реакции

$$Cl\cdot + CH_4 \longrightarrow HCl + CH_3\cdot$$
$$CH_3 + Cl_2 \longrightarrow CH_3Cl + Cl\cdot$$

В результате радикального замещения у атома водорода возникает свободный радикал $CH_3\cdot$, который в свою очередь вступает в радикальное замещение у атома хлора в Cl_2. Образуется хлорометан и регенерируется атом хлора, вступающий в реакцию со следующей молекулой метана и т. д., что приводит к радикальной цепной реакции. Брутто-реакция сводится к замещению атома водорода в метане на атом хлора. Аналогично могут замещаться и оставшиеся атомы водорода — получаются дихлоро-, трихлоро- и тетрахлорометаны.

Фотохимическое галогенирование является общим препаративным методом введения хлора и брома в молекулы органических соединений.

2. ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ РАДИКАЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ У АТОМА ВОДОРОДА ОТ СТРОЕНИЯ СУБСТРАТА

Скорость свободнорадикальной атаки на атом водорода зависит от строения связанного с ним заместителя. С этой точки зрения разные водородные атомы одного и того же соединения не идентичны, вслед-

ствие чего происходит преимущественный отрыв атома водорода от какого-то одного или нескольких положений. Этим определяются конечные продукты реакции. Неодинаковая чувствительность разных атомов водорода к радикальной атаке приводит к конкуренции разных реакций также при условиях, когда свободному радикалу предоставлен выбор между разными субстратами.

Чувствительность атома водорода в соединении H—R к радикальной атаке тем выше, чем более стабильный свободный радикал R· возникает в результате этой атаки. Следовательно, особо активны атомы водорода, расположенные в α-положениях к π-электронным системам, например, в метильных группах толуена $C_6H_5CH_3$, пропена $CH_2{=}CH{-}CH_3$ и т. д. Кроме того, свободные радикалы стабилизируются, по-видимому, следующими разновидностями резонансного взаимодействия:

а) Cl: над —C· ↔ Cl·+ над —C:⁻ (—C(Cl:)· ↔ —C(Cl·+):⁻)

б) —C(O:)· ↔ —C(O·+):⁻

в) H—C—C· ↔ H· C=C

Последнее из них можно назвать *неполярной гиперконъюгацией.*

Благодаря этому радикальное замещение как брутто-реакция, инициируемая стадией отрыва атома водорода, осуществляется преимущественно у таких атомов углерода, которые связаны с атомом галогена, кислорода или другого элемента, обладающего неподеленной электронной парой. Гипотеза неполярной гиперконъюгации позволяет понять, почему в алканах радикальный отрыв атома водорода легче всего происходит у третичного атома углерода, затем у вторичного и труднее всего — у первичного.

Если неспаренный электрон, возникающий при отрыве атома водорода от свободного радикала, может компенсировать свой спин с уже имеющимся неспаренным электроном, образуя при этом π-связь, то радикальная атака существенно облегчается. Благодаря этому свободные радикалы имеют тенденцию к превращению в алкены:

$$R-\underset{}{\overset{H}{C}}H-\dot{C}H-R' + R''\cdot \longrightarrow R-CH=CH-R' + R''-H$$

Различные варианты радикального замещения у атома водорода вместе с вторичными превращениями образовавшихся при этом свободных радикалов составляют сущность цепных процессов, обусловливающих необратимость пиролитического разложения углеводородов и их производных.

3. ОБРАЗОВАНИЕ МЕТАЛЛОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ ГАЛОГЕНИДА И МЕТАЛЛА

При реакции галогенида с металлом последний выступает в роли свободного радикала и вызывает радикальное замещение у атома галогена, инициируя цепную реакцию, приводящую к возникновению металлорганического соединения. Так, например, происходит синтез алкилмагнийгалогенидов:

$$\left.\begin{array}{l} R-Cl + Mg \longrightarrow R\cdot + \cdot MgCl \\ R-Cl + \cdot MgCl \longrightarrow R\cdot + MgCl_2 \end{array}\right\} \text{инициирование цепи}$$

$$\left.\begin{array}{l} R\cdot + Mg \longrightarrow R-Mg\cdot \\ R-Mg\cdot + R-Cl \longrightarrow R-MgCl + R\cdot \end{array}\right\} \text{цикл цепной реакции}$$

Возникновение металлорганических соединений является также первой стадией реакции Вюрца (см. разд. 2, гл. XVIII)

$$R-Cl + Zn \rightarrow R\cdot + \cdot ZnCl$$
$$R-Cl + \cdot ZnCl \rightarrow R\cdot + ZnCl_2$$
$$R\cdot + Zn \rightarrow R-Zn\cdot$$
$$R-Zn\cdot + R-Cl \rightarrow R\cdot + R-ZnCl$$

Из α-дигалогенидов в тех же условиях возникают соединения с двойной связью, а из соответствующих тетрагалогенидов — с тройной связью:

$$-\overset{Br}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}-\overset{Br}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}- + Zn \longrightarrow -\overset{Br}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}-\overset{Zn-Br}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}- \longrightarrow -\underset{|}{C}=\underset{|}{C}- + ZnBr_2$$

$$-\overset{Br}{\underset{Br}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-\overset{Br}{\underset{Br}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}- + Zn \longrightarrow -\overset{Br}{\underset{Br}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-\overset{Zn-Br}{\underset{Br}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}- \longrightarrow -\underset{Br}{\underset{|}{C}}=\underset{Br}{\underset{|}{C}}- + ZnBr_2$$

$$-\underset{Br}{\underset{|}{C}}=\underset{Br}{\underset{|}{C}}- + Zn \longrightarrow -\underset{Br}{\underset{|}{C}}=\underset{ZnBr}{\underset{|}{C}}- \longrightarrow -C\equiv C- + ZnBr_2$$

Реакция с β-дигалогенидами приводит к образованию соединений из ряда циклопропана:

$$>C<\begin{array}{l} C-Br \\ C-Br \end{array} + Zn \rightarrow >C<\begin{array}{l} C-Zn-Br \\ C-Br \end{array} \rightarrow >C<\begin{array}{l} C- \\ | \\ C- \end{array} + ZnBr_2$$

4. АУТОКСИДАЦИЯ

Аутоксидацией называется инициированное свободными радикалами медленное окисление органических соединений кислородом воздуха. Реакция начинается благодаря способности свободных радикалов к присоединению молекулярного кислорода. Такая реакция

идет даже со стабильными свободными радикалами, не говоря уже о нестабильных. Поэтому, например, гексафенилэтан окисляется кислородом воздуха до соответствующей перекиси:

$$(C_6H_5)_3C-C(C_6H_5)_3 \rightleftarrows 2(C_6H_5)_3C\cdot$$
$$(C_6H_5)_3C\cdot + O-O \longrightarrow (C_6H_5)_3C-O-O\cdot$$
$$(C_6H_5)_3C-O-O\cdot + (C_6H_5)_3C\cdot \longrightarrow (C_6H_5)_3C-O-O-C(C_6H_5)_3$$

Аутоксидация очень типична для альдегидов, например для бензальдегида. В присутствии генератора хотя бы ничтожного числа свободных радикалов (например, в присутствии перекиси) инициируется цепная реакция

$$R\cdot + C_6H_5-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-H \longrightarrow RH + C_6H_5-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}\cdot$$

$$\left.\begin{array}{l} C_6H_5-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}\cdot + O_2 \longrightarrow C_6H_5-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-O-O\cdot \\ C_6H_5-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-O-O\cdot + C_6H_5-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-H \longrightarrow C_6H_5-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-O-OH + C_6H_5-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}\cdot \end{array}\right\} \text{цикл цепи}$$

$$C_6H_5-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-OOH \longrightarrow C_6H_5-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-O\cdot + \cdot OH$$

$$C_6H_5-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-O\cdot + C_6H_5-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-H \longrightarrow C_6H_5-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-OH + C_6H_5-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}\cdot$$

$$C_6H_5-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-H + \cdot OH \longrightarrow C_6H_5-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}\cdot + H_2O$$

$$C_6H_5-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}\cdot + \cdot OH \longrightarrow C_6H_5-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-OH$$

Присутствие генератора свободных радикалов необходимо только в начале реакции. В дальнейшем инициирование цепей осуществляется за счет радикальной диссоциации гидроперекиси бензоила, как показано на схеме.

Чтобы предотвратить аутоксидацию препарата, к нему добавляют так называемые антиоксиданты. В качестве антиоксидантов используются сильные восстановители, легко подвергающиеся радикальной атаке, например гидрохинон:

$$R\cdot + HO-C_6H_4-OH \xrightarrow{-RH} \cdot O-C_6H_4-OH \xrightarrow[-RH]{+R\cdot} O{=}C_6H_4{=}O$$

Аутоксидация предотвращается вследствие нецепного окисления антиоксиданта за счет свободных радикалов, которые иначе инициировали бы процесс аутоксидации.

Это иллюстрирует, кстати, окислительно-восстановительную природу радикального замещения у атома водорода: атакующий свободный радикал восстанавливается, а субстрат, от которого отрывается атом водорода, окисляется.

5. ЦЕПНОЕ ХЛОРИРОВАНИЕ В ПРИСУТСТВИИ ДИХЛОРАМИДОВ КАРБОКСИЛЬНЫХ ИЛИ СУЛЬФОНОВЫХ КИСЛОТ

При наличии генератора свободных радикалов (например, перекиси кислоты) инициируется цепное хлорирование, например толуена:

$$R\cdot + Ac-NCl_2 \longrightarrow RCl + Ac-\dot{N}Cl \qquad \text{инициирование цепи}$$

$$\left.\begin{array}{l} Ac-\dot{N}Cl + C_6H_5CH_3 \longrightarrow Ac-NHCl + C_6H_5\dot{C}H_2 \\ C_6H_5\dot{C}H_2 + Ac-NCl_2 \longrightarrow C_6H_5CH_2Cl + Ac-\dot{N}Cl \end{array}\right\} \text{цикл цепи}$$

$$\left.\begin{array}{l} C_6H_5\dot{C}H_2 + Ac-NHCl \longrightarrow C_6H_5CH_2Cl + Ac-\dot{N}H \\ Ac-\dot{N}H + C_6H_5CH_3 \longrightarrow Ac-NH_2 + C_6H_5\dot{C}H_2 \end{array}\right\} \text{цикл цепи}$$

Здесь Ac — заместитель $R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-$ или $R-\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{O}{\|}}{S}}-$.

Глава XXVI

ГОМОЛИТИЧЕСКОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ

1. ПРИСОЕДИНЕНИЕ К КРАТНОЙ СВЯЗИ

При свободнорадикальной атаке на кратную связь возникает новый свободный радикал

$$R\cdot + CH_2{=}CH_2 \longrightarrow R-CH_2-\dot{C}H_2$$

Этот тип элементарных стадий служит основой цепного протекания гомолитического присоединения. Приведем два характерных примера.

Фотохимическое присоединение хлора к тетрахлороэтилену. Цепная реакция инициируется атомами хлора, генерированными посредством фотолиза:

$$\left.\begin{array}{l} Cl\cdot + Cl_2C{=}CCl_2 \longrightarrow Cl_3C-\dot{C}Cl_2 \\ Cl_3C-\dot{C}Cl_2 + Cl_2 \longrightarrow Cl_3C-CCl_3 + Cl\cdot \end{array}\right\} \text{цикл цепи}$$

Радикальное присоединение HBr к двойной связи. Для инициирования реакции необходимо присутствие небольшого количества перекисных соединений. Свободные радикалы, генерируемые путем

гомолитической диссоциации перекиси, реагируют с молекулярным HBr, что дает начало цепной реакции

$$R\cdot + HBr \longrightarrow RH + Br\cdot$$

$$\left.\begin{array}{l} Br\cdot + CH_3-CH=CH_2 \longrightarrow CH_3-\dot{C}H-CH_2Br \\ CH_3-\dot{C}H-CH_2Br + HBr \longrightarrow CH_3-CH_2-CH_2Br + Br\cdot \end{array}\right\}\ \text{цикл цепи}$$

Исходя из критерия стабильности свободных радикалов можно заключить, что атом Br атакует молекулу пропена в положении 1. Поэтому порядок радикально-цепного присоединения элементов HBr к алкенам противоположен тому, что наблюдается в случае электрофильного присоединения.

2. СВОБОДНОРАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Винильная полимеризация. В присутствии генераторов свободных радикалов этилен и замещенные этилены — винильные производные — полимеризуются

$$R\cdot + CH_2=\underset{\substack{|\\X}}{CH} \longrightarrow R-CH_2-\underset{\substack{|\\X}}{\dot{C}H}$$

$$R-CH_2-\underset{\substack{|\\X}}{\dot{C}H} + CH_2=\underset{\substack{|\\X}}{CH} \longrightarrow R-CH_2-\underset{\substack{|\\X}}{CH}-CH_2-\underset{\substack{|\\X}}{\dot{C}H} \longrightarrow \ \ldots$$

$$\longrightarrow \left[-CH_2-\underset{\substack{|\\X}}{CH}-\right]_n$$

Полимеризация диенов с сопряженными связями. Эта реакция служит основой получения синтетических каучуков. Впервые синтетический каучук был получен путем инициирования полимеризации бутадиена металлическим натрием:

$$Na\cdot + CH_2=CH-CH=CH_2 \longrightarrow \left[\begin{array}{c} Na-CH_2-CH=CH-\dot{C}H_2 \\ \updownarrow \\ Na-CH_2-\dot{C}H-CH=CH_2 \end{array}\right] \longrightarrow$$

$$\xrightarrow{+CH_2=CH-CH=CH_2} Na-CH_2-CH=CH-CH_2-CH_2-CH=CH-\dot{C}H_2 \longrightarrow \ldots$$

$$\longrightarrow \underset{\text{полибутадиеновый каучук}}{[-CH_2-CH=CH-CH_2-]_n}$$

3. СВОБОДНОРАДИКАЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ В АРОМАТИЧЕСКОМ ЯДРЕ

Присоединение свободного радикала к ароматическому ядру приводит к ликвидации ароматического характера ядра, по аналогии с электрофильным и нуклеофильным присоединениями. Поэтому возникающий при этом свободный радикал склонен к легкой потере атома водорода в результате свободнорадикальной атаки, после чего ароматичность цикла восстанавливается. В итоге происходит свободнорадикальное замещение в ароматическом цикле:

$$C_6H_6 + R\cdot \longrightarrow C_6H_6R\cdot \xrightarrow{+R\cdot} C_6H_5R + RH$$

Как $+R$- так и $-R$-заместители способны к резонансу со свободнорадикальным центром в *м*-положении

$$H_2N\!:\!-C_6H_5(H)(R)\cdot \leftrightarrow \leftrightarrow \overset{+}{N}H_2$$

$$O{=}CH-C_6H_5(H)(R)\cdot \leftrightarrow \leftrightarrow \cdot O-CH{=}$$

Если свободнорадикальный центр расположен в *о*- или *п*-положении относительно заместителя, такой резонанс невозможен. Поэтому такие свободные радикалы менее стабильны. Рассматривая активированное состояние как аналогичное конечному (свободному радикалу), мы приходим к выводу, что свободнорадикальное замещение в *о*- и *п*-положение идет быстрее, чем в *м*-положение (*о*-, *п*-ориентация), независимо от характера заместителя ($+R$ или $-R$).

Глава XXVII

РЕАКЦИИ С СИНХРОННЫМ МЕХАНИЗМОМ

1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Истинный сихронный механизм реакции предполагает существование циклического активированного состояния, в котором частичное освобождение электронных пар или неспаренных электронов при исчезновении разрывающихся связей компенсируется начавшимся образованием возникающих связей. Следовательно, в процессе активации не наблюдается существенной локализации ни зарядов, ни неспаренных электронов.

Если оставить в стороне вопрос о циклическом характере активированного комплекса и локализации зарядов или неспаренных элек-

тронов, то указанному требованию отвечают также реакции типа S_N2 или гомолитического замещения. Однако в этих случаях оба реагента не равноценны — это либо нуклеофил и электрофил, либо свободный радикал и субстрат. В случае циклического активированного состояния деление реагирующих веществ на нуклеофил и электрофил затруднительно, так как каждый реагент участвует в реакции одновременно за счет двух реакционных центров противоположного характера.

В принципе синхронные реакции можно представить как с гетеролитическим, так и с гомолитическим механизмами. Однако не всегда можно привести достаточно веские теоретические соображения или экспериментальные доказательства в пользу одной из этих двух возможностей. В то же время имеются некоторые общие черты, присущие циклическим синхронным реакциям, независимо от электронного механизма разрыва и образования связей. Все такие процессы осуществляются достаточно легко, поскольку циклический перенос электронов, без промежуточной концентрации заряда или неспаренного электрона, энергетически выгоден. Кроме того, скорость таких процессов мало зависит от диэлектрической постоянной растворителя, поскольку полярность активированного состояния незначительно отличается от полярности исходного состояния. Что касается влияния специфической сольватации, то интенсивность ее также мало меняется в ходе активации.

Можно выделить определенную группу реакций, осуществление которых посредством циклического синхронного механизма не вызывает сомнений и соответствует традиционным взглядам на их природу. Однако имеется множество реакций, по традиции рассматриваемых как взаимодействие между нуклеофилом и электрофилом, хотя для этих реакций существуют более или менее убедительные доказательства принадлежности их к числу синхронных. С этим мы уже встречались при рассмотрении электрофильного замещения у sp^3-углерода.

2. СИНХРОННЫЕ РЕАКЦИИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ К КРАТНОЙ СВЯЗИ

Реакции присоединения к кратной связи могут быть классифицированы в типы 1,1-, 1,2-, 1, 3- и 1,4-присоединения в зависимости от того, в каких относительных положениях образуются связи с присоединяющимся реагентом.

1. Реакции 1,1-присоединения. К этому типу относятся такие процессы, как присоединение карбенов к кратной связи, уже упомянутое присоединение положительно заряженного брома с образованием бромониевого иона и эпоксидирование двойных связей.

Присоединение карбенов может быть осуществлено либо в синглетном, либо в триплетном состояниях. Напомним, что синглетное состояние соответствует sp^2-гибридизации атома углерода с расположением на одной из σ-орбиталей неподеленной электронной пары, при наличии вакантной *p*-орбитали. Более устойчивое триплетное состояние соответствует *sp*-гибридизации атома углерода, при расположении на *p*-

орбиталях по неспаренному электрону:

$$\begin{matrix} X_1 \\ & \overset{+}{C}:^{-} \\ X_2 \end{matrix} \qquad\qquad \begin{matrix} X_1 \\ & \dot{C}\cdot \\ X_2 \end{matrix}$$

синглетное состояние карбена — триплетное состояние карбена

При обычном термическом или фотохимическом разложении диазометана в газовой фазе сначала образуется синглетное состояние, которое либо вступает в реакцию, либо, при достаточно долгом времени жизни, превращается в триплетное состояние. В водном растворе карбен $Cl_2C:$, образующийся из хлороформа в щелочной среде, может быть стабилизован в синглетном состоянии вследствие* специфической сольватации:

$$\begin{matrix} & :OH_2 \\ & \vdots \\ Cl_2\overset{+}{\underset{..}{C}}{}^{-} & \\ & \vdots \\ & H-OH \end{matrix}$$

Карбены, стабилизованные за счет двух акцепторно-донорных связей, называются *карбеноидами*. К числу карбеноидов относится также соединение $H_2C\begin{smallmatrix} I \\ ZnI \end{smallmatrix}$, образующееся из дииодометана и металлического цинка.

Присоединение как синглетных, так и триплетных карбенов может осуществляться как синхронно, так и постадийно, причем для синглетного состояния реакция должна носить гетеролитический, а для триплетного — гомолитический характер:

$$X_2\overset{-}{C}{}^{+} + {>}C{=}C{<} \longrightarrow X_2C{<}(C{-}C) \quad \left(X_2\overset{-}{C}{-}C{-}\overset{+}{C} \longrightarrow X_2C{<}(C{-}C) \right)$$

$$X_2\dot{C}\cdot + {>}C{=}C{<} \longrightarrow X_2C{<}(C{-}C) \quad \left(X_2\dot{C}{-}C{-}\dot{C} \longrightarrow X_2C{<}(C{-}C) \right)$$

Действительно, было установлено, что, в то время как присоединение карбенов или карбеноидов в синглетном состоянии осуществляется по синхронному механизму, для триплетного состояния характерен двухстадийный механизм радикального присоединения **.

---

* Знаки + и — у атома углерода носят формальный характер, подчеркивая, что у этого атома имеется как вакантная орбиталь, так и неподеленная электронная пара.

** Одностадийное синхронное присоединение стереоспецифично, поскольку при этом невозможно вращение вокруг связи, которая была двойной до начала реакции. В случае двухстадийного присоединения такое вращение возможно в промежутке времени после завершения первой и до начала второй стадии.

Из этого напрашивается вывод, что при гомолитическом механизме разрыва и возникновения связей синхронный механизм не обладает такими преимуществами, как в случае гетеролитического процесса.

Синхронное образование бромониевых ионов и эпоксидов имеет, несомненно, гетеролитический характер:

$$\mathrm{Br{-}Br{:}} + \mathrm{{-}C{=}C{-}} \longrightarrow \mathrm{{-}C\overset{\overset{+}{Br}}{\diagdown\!\diagup}C{-}} + \mathrm{Br{:}^{-}}$$

$$\mathrm{C_6H_5{-}C({=}O){-}O{-}O{-}H} + \mathrm{{-}C{=}C{-}} \longrightarrow \mathrm{{-}C\overset{O}{\diagdown\!\diagup}C{-}} + \mathrm{C_6H_5C({=}O){-}OH}$$

2. Реакции 1,2-присоединения. К ним относятся процессы, приводящие к образованию четырехчленных циклов, причем оба реагента однотипны или идентичны. Гетеролитический механизм для таких реакций менее выгоден, чем гомолитический. При гомолитическом механизме синхронное протекание процесса также не обладает достаточными преимуществами перед двухстадийным. Поэтому реакции 1,2-присоединения совершаются обычно по двухстадийной гомолитической схеме

$$\begin{matrix} CH_2{=}CH{-}CN \\ CH_2{=}CH{-}CN \end{matrix} \rightarrow \underset{\text{бирадикал}}{\begin{matrix} CH_2{-}\dot{C}H{-}CN \\ | \\ CH_2{-}\dot{C}H{-}CN \end{matrix}} \rightarrow \begin{matrix} CH_2{-}CH{-}CN \\ | \quad\quad | \\ CH_2{-}CH{-}CN \end{matrix}$$

При гетеролитическом синхронном или ступенчатом механизме следует ожидать возникновения 1,3-дицианоциклобутана. Бирадикальный промежуточный продукт стабилизирован резонансом типа

$$\mathrm{{-}\dot{C}{-}C{\equiv}N{:}} \leftrightarrow \mathrm{{-}C{=}C{=}\dot{N}{:}}$$

3. Реакции 1,3-присоединения. Для 1,3-присоединения характерен гетеролитический механизм разрыва и образования связей при синхронности процесса. Правда, в некоторых случаях, когда присоединяющийся агент обладает симметричным строением, нельзя исключить и гомолитическую природу электронных сдвигов. Таково положение в случае присоединения тетраокиси осмия или перманганатного аниона:

$$\mathrm{OsO_4} + \mathrm{{-}C{=}C{-}} \longrightarrow \mathrm{{-}C(O){-}C(O){-}}\ (\text{цикл с }\mathrm{O_2Os})$$

Очень характерными агентами 1,3-присоединения к двойной связи являются 1,3-диполярные системы, например диазометан и озон:

$$^{-}\!:CH_2-N=\overset{+}{N}: \leftrightarrow \; ^{-}\!:CH_2-\overset{+}{N}\equiv N:$$

$$^{-}\!:O-O-\overset{+}{O} \leftrightarrow \; ^{-}\!:O-\overset{+}{O}=O \leftrightarrow \overset{+}{O}-O-O:^{-}$$

Присоединение озона к двойной связи осуществляется по схеме:

Первая стадия вследствие симметрии молекулы озона могла бы быть и гомолитической. Однако распад промежуточного пятичленного гетероцикла с тремя смежными атомами кислорода и стадия 1,3-присоединения к карбонильной группе обладают, скорее всего, гетеролитическим характером, как изображено на приведенной схеме.

Присоединение диазометана к двойной или тройной связи осуществляется по схемам:

пиразол

При нагревании гетероциклического продукта присоединения к двойной связи происходит синхронное разложение с образованием производного циклопропана:

$$\text{R}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{N=N})\text{CR}_2 \longrightarrow \text{R}_2\text{C}(\text{CH}_2)\text{CR}_2 + N_2$$

4. Реакции 1,4-присоединения. К данному типу относится реакция Дильса — Альдера, называемая также диеновым синтезом. Это классический пример синхронного процесса. Реакция заключается в соединении какой-либо сопряженной диеновой системы с так называемым диенофилом (соединением с двойной связью). Реакции идут лучше с такими диенофилами, в которых двойная связь примыкает непосредственно к —*R*-заместителю X. Это говорит в пользу гетеролитической природы синхронного сдвига электронов:

диен + диенофил (C=C—X) ⟶ аддукт

Как диеновая система, так и соединение с двойной связью могут принадлежать либо к алифатическому, либо к алициклическому ряду. В связи с этим, а также благодаря легкости протекания реакции независимо от наличия и природы растворителя, диеновый синтез находит самое разнообразное применение, в том числе и при синтезе биологически активных соединений сложного строения. Ниже приведено несколько характерных примеров этой реакции:

1) циклогексадиен + CH_2=CH—C(=O)—H ⟶ бицикло[2.2.2]октен—C(=O)—H

2) циклопентадиен + H_3C—CH=CH—$COOCH_3$ (транс-) ⟶ норборнен с $COOCH_3$, H, H, CH_3 (транс-)

3) $H_3C{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH_2$ + $O{=}C_6H_4{=}O$ $\longrightarrow$ (H_3C, O, O)

4) (cyclopentadiene) + (cyclopentadiene) $\longrightarrow$ (adduct)

Вторая из этих схем иллюстрирует стереоспецифичность диенового синтеза — *транс*-конфигурация переносится из диенофила в аддукт.

3. СИНХРОННОЕ ПИРОЛИТИЧЕСКОЕ *цис*-ЭЛИМИНИРОВАНИЕ

Структуры типа

$$\begin{matrix} -\overset{|}{C}-O-C-Z \\ \quad\ \ \ \| \\ -\underset{|}{C}-H \quad\ X \end{matrix}$$

в которых X—это S или O, а обозначенный на схеме атом водорода находится относительно атома кислорода в положении *цис*- (циклическая система) или *гош*- (алифатическая система), могут быть подвержены *синхронному пиролитическому стереоспецифическому цис-элиминированию*. Процессы этого типа идут по следующей схеме:

$$-C(-O-C(=X)-Z)-C(-H)- \longrightarrow -C{=}C- + O{=}C(-Z)-X{-}H$$

$+R$-Характер заместителя Z способствует ускорению реакции (понижению температуры пиролиза).

Рассмотрим реакции указанного типа для некоторых конкретных классов субстратов.

Ксантогенаты (S-метил-O-алкиловые эфиры дитиоугольной или ксантогеновой кислоты), в которых X=S и Z=RS, разлагаются уже при относительно низких температурах (начиная от 120° C):

$$-C(-O-C(=S)-SCH_3)-C(-H)- \longrightarrow -C{=}C- + CH_3S-C(=O)-SH \rightarrow CH_3SH + COS$$

Эта реакция известна под названием *элиминирования по Чугаеву.*
Разложение сложных эфиров N-алкилкарбаминовой кислоты:

$$\text{—}\overset{|}{C}(\text{—O—}\underset{\|\atop O}{C}\text{—}\ddot{N}HR)\text{—}\overset{|}{C}\text{—H} \longrightarrow \text{—C—}\!=\!\text{—C—} + RNH\text{—}\overset{O\atop \|}{C}\text{—OH} \;\downarrow\; RNH_2 + CO_2$$

Разложение сложных эфиров угольной кислоты:

$$\text{—}\overset{|}{C}(\text{—O—}\underset{\|\atop O}{C}\text{—}\ddot{O}R)\text{—}\overset{|}{C}\text{—H} \longrightarrow \text{—C—}\!=\!\text{—C—} + RO\text{—}\overset{O\atop \|}{C}\text{—OH} \;\downarrow\; ROH + CO_2$$

Разложение сложных эфиров бензойной кислоты:

$$\text{—}\overset{|}{C}(\text{—O—}\underset{\|\atop O}{C}\text{—}C_6H_5)\text{—}\overset{|}{C}\text{—H} \longrightarrow \text{—C—}\!=\!\text{—C—} + C_6H_5COOH$$

Разложение сложных эфиров алифатических карбоксильных кислот идет с трудом, поскольку Z практически лишен $+R$-характера (если пренебречь гиперконъюгацией):

$$\text{—}\overset{|}{C}(\text{—O—}\underset{\|\atop O}{C}\text{—R})\text{—}\overset{|}{C}\text{—H} \longrightarrow \text{—C—}\!=\!\text{—C—} + RCOOH$$

При пиролизе ацетангидрида образуется кетен:

$$O\!=\!C(\text{—O—}\underset{\|\atop O}{C}\text{—}CH_3)\text{—}H_2C\text{—H} \longrightarrow CH_2\!=\!C\!=\!O + CH_3COOH$$

Кетен образуется также при пиролизе ацетона:

$$O\!=\!C(\text{—}CH_3)\text{—}H_2C\text{—H} \longrightarrow CH_2\!=\!C\!=\!O + CH_4$$

К синхронному *цис*-элиминированию относится также термическое декарбоксилирование таких дикарбоксильных кислот, в которых обе

карбоксильные группы связаны с одним и тем же атомом углерода:

$$RR'C(COOH)_2 \longrightarrow CO_2 + RR'C{=}C(OH)_2 \longrightarrow RR'CH{-}COOH$$

4. СИНХРОННОЕ НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ АТОМА ВОДОРОДА В α-ПОЛОЖЕНИИ ПИРИДИНА

При взаимодействии алкиллития с пиридином протекает двухстадийный процесс, причем каждая из стадии относится к четырехцентровым синхронным реакциям:

$$C_5H_5N + R{-}Li \longrightarrow \text{(2-R-2-H-1-Li-1,2-дигидропиридин)} \longrightarrow 2\text{-}R{-}C_5H_4N + LiH\downarrow$$

Как видно из схемы, вторая стадия сопряжена с гидридным переходом.

Процесс ведется в инертной среде, чтобы избежать разложения алкиллития. Образующийся гидрид лития выпадает в осадок, благодаря чему равновесие сдвинуто вправо.

5. ЕНОЛИЗАЦИЯ И ВОССТАНОВЛЕНИЕ КЕТОНОВ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ РЕАКТИВА ГРИНЬЯРА

В гл. XVIII уже отмечалась склонность металлорганических соединений к реакциям с синхронным механизмом. Типичными примерами являются две реакции, идущие параллельно присоединению алкилмагнийгалогенидов к кетонам: восстановление и енолизация. Восстановление кетона до третичного спирта (образуется после разложения продукта реакции водным раствором кислоты) идет по схеме

$$-\overset{|}{\underset{|}{C}}(H)-\overset{|}{\underset{|}{C}}-MgCl + >C{=}O \longrightarrow >C{=}C< + H{-}\overset{|}{C}{-}OMgCl$$

В качестве одного из элементов этой реакции отметим гидридный переход.

В результате енолизации кетон превращается в енолят:

$$\gt C{=}O \; (\text{—}\overset{|}{C}\text{—}H) + Cl\text{—}Mg\text{—}\overset{|}{C}\text{—} \longrightarrow \gt C{=}C(\text{—}OMgCl) + H\text{—}\overset{|}{C}\text{—}$$

В этой реакции кетон выступает одновременно в роли как карбокислоты, так и нуклеофила с центром нуклеофильности на атоме кислорода.

Естественно, что после разложения продуктов реакции водным раствором кислоты образовавшаяся енольная форма опять превращается в исходный кетон.

6. ПЕРЕГРУППИРОВКИ С ЦИКЛИЧЕСКИМ СИНХРОННЫМ МЕХАНИЗМОМ

Синхронный сдвиг электронов через циклическое активированное состояние представляет собой один из возможных путей осуществления внутримолекулярных перегруппировок. В качестве примера можно привести перегруппировку Клайзена, которая характерна для арилаллиловых и винилаллиловых простых эфиров:

$$C_6H_5\text{—}O\text{—}CH_2\text{—}CH{=}CH_2 \longrightarrow \text{(циклогексадиенон: }C{=}O,\ \gt C(H)\text{—}CH_2\text{—}CH{=}CH_2) \longrightarrow o\text{-}HO\text{—}C_6H_4\text{—}CH_2\text{—}CH{=}CH_2$$

$$CH_2{=}CH\text{—}O\text{—}CH_2\text{—}CH{=}CH_2 \longrightarrow O{=}CH\text{—}CH_2\text{—}CH_2\text{—}CH{=}CH_2$$

В первом случае возникают *о*-аллилфенолы, во втором — γ, δ-непредельные альдегиды.

Кроме описанных «истинно» синхронных перегруппировок с циклическими электронными переходами, существуют перегруппировки, при которых нуклеофильная миграция заместителя (алкильного или арильного) осуществляется синхронно с отщеплением электроотрицательной уходящей группы и возникновением двойной связи. Приведем два характерных примера таких реакций.

Распад галогенамидов кислот по Гофману:

$$R\text{—}\overset{\overset{O}{\|}}{C}\text{—}NH\text{—}Br \xrightarrow{-Br^-} R\text{—}\overset{+}{N}H{=}C{=}O \rightleftharpoons R\text{—}N{=}C{=}O + H^+$$

$$R\text{—}\overset{+}{N}H{=}C{=}O + H_2O \rightleftharpoons R\text{—}NH\text{—}\overset{\overset{O}{\|}}{C}\text{—}OH_2^+ \xrightleftharpoons{-H^+}$$

$$\rightleftharpoons R\text{—}\overset{+}{N}H_2\text{—}\overset{\overset{O}{\|}}{C}\text{—}O^- \longrightarrow R\text{—}NH_2 + CO_2$$

Этим путем удается превратить амид $R—CO—NH_2$ в амин $R—NH_2$, при взаимодействии с гипогалогенитом в щелочной среде (см. стр. 381).

Перегруппировка азидов кислот по Курциусу:

$$R—C(=O)—\ddot{N}^{-}—\overset{+}{N}\equiv N \longrightarrow R—N=C=O + N_2$$

алкилизоцианат

Осуществляя реакцию в инертном растворителе, можно избежать разложения (гидролиза) возникающего алкилизоцианата.

Глава XXVIII

РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ И ВОССТАНОВЛЕНИЯ

1. УСЛОВНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОНЯТИЙ ОКИСЛЕНИЯ И ВОССТАНОВЛЕНИЯ

Определение понятий окисления и восстановления как отдачи электронов восстановителем и приобретения их окислителем строго приложимо к реакциям, не сопряженным с возникновением и разрывом ковалентных связей, а связанным только с переходом электронов от одних ионов или молекул (атомов) к другим. Поскольку в органической химии подавляющее большинство брутто-реакций связано с образованием и разрывом связей, то к числу «истинных» окислительно-восстановительных реакций могут быть отнесены только соответствующие элементарные стадии более сложных процессов. Тем не менее удобно классифицировать многие брутто-реакции органических соединений в качестве окислительно-восстановительных, в том числе и такие, в которых ни на одной из элементарных стадий не происходит перехода электрона от восстановителя к окислителю. Примеры таких реакций уже встречались в предыдущих главах.

В то же время трудно дать какую-то принципиальную основу для причисления тех или иных реакций к окислительно-восстановительным, не нарушая при этом установившихся в этой области традиций. Так, можно было бы назвать замену менее полярной ковалентной связи более полярной окислением по отношению к атому, несущему в конечном состоянии больший положительный дробный заряд, чем в начальном. Аналогично можно было бы определить также восстановление как увеличение дробного отрицательного заряда. Однако в таком случае в разряд окислительно-восстановительных реакций попали бы такие, как, например, радикальноцепное галогенирование или даже гидролиз алкилгалогенидов. Однако эти процессы, по традиции не причисляемые к окислительно-восстановительным, удобно классифицировать,

исходя из других, более существенных признаков, как это и было сделано выше.

Исходя из сказанного, в органической химии целесообразно использовать определение окисления как увеличения содержания кислорода или уменьшения содержания водорода. Восстановление в таком случае определяется как уменьшение содержания кислорода или увеличение содержания водорода. При этом можно пользоваться нижеприведенной последовательностью степеней окисления элементов, представляющих наибольший интерес для органической химии.

Для углерода:

$$\text{—}\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}\text{—};\quad \text{—}\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}\text{—O—};\quad \text{—}\overset{|}{\text{C}}\text{=O и —}\overset{|}{\underset{\underset{|}{\text{O}}}{\text{C}}}\text{—O—};\quad \text{—}\overset{\text{O}}{\overset{\|}{\text{C}}}\text{—O— и}$$

$$\text{—}\overset{\overset{|}{\text{O}}}{\underset{\underset{|}{\text{O}}}{\text{C}}}\text{—O—};\quad \text{O=C=O и —O—}\overset{\overset{|}{\text{O}}}{\underset{\underset{|}{\text{O}}}{\text{C}}}\text{—O—}$$

Наряду с приведенной существует и такая последовательность

$$\text{—}\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}\text{—}\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}\text{—};\quad \text{—}\overset{|}{\text{C}}\text{=}\overset{|}{\text{C}}\text{—};\quad \text{—C}\equiv\text{C—}$$

Валентности, изображенные свободными, насыщены атомами водорода или углерода.

Для азота:

$$\text{—}\overset{|}{\text{N}}\text{—};\quad \text{—}\overset{|}{\underset{|}{\text{N}^{+}}}\text{—O}^{-};\quad \text{—}\overset{|}{\text{N}}\text{—O—};\quad \text{—N=O};\quad \text{—NO}_2$$

и параллельная последовательность

$$\text{—}\overset{|}{\text{N}}\text{—}\overset{|}{\text{N}}\text{—};\quad \text{—N=N—};\quad \text{—}\overset{\overset{\text{O}^{-}}{|}}{\text{N}^{+}}\text{=N—}$$

Для серы:

$$\text{—S—};\quad \text{—S—S—};\quad \text{—S—O—};\quad \text{—}\overset{\text{O}}{\overset{\|}{\text{S}}}\text{—};\quad \text{—}\overset{\text{O}}{\overset{\|}{\text{S}}}\text{—O—};\quad \text{—}\overset{\text{O}}{\overset{\|}{\underset{\underset{\text{O}}{\|}}{\text{S}}}}\text{—};\quad \text{—}\overset{\text{O}}{\overset{\|}{\underset{\underset{\text{O}}{\|}}{\text{S}}}}\text{—O—}$$

Для фосфора:

$$\text{—}\overset{|}{\text{P}}\text{—};\quad \text{—}\overset{|}{\underset{|}{\text{P}^{+}}}\text{—O}^{-}\text{ или —}\overset{|}{\underset{|}{\text{P}}}\text{=O};\quad \text{—}\overset{\text{O}}{\overset{\|}{\underset{|}{\text{P}}}}\text{—O—};\quad \text{—}\overset{\text{O}}{\overset{\|}{\underset{\underset{|}{\text{O}}}{\text{P}}}}\text{—O—}$$

73-1-3

Для мышьяка:

$$-\overset{|}{As}-;\quad -\overset{|}{As}-\overset{|}{As}-;\quad -\underset{|}{\overset{|}{As}}\;O;\quad -\underset{|}{\overset{O}{\overset{|}{As}}}-O-;\quad -\underset{\underset{|}{O}}{\overset{O}{As}}-O-$$

Для иода:

$$-I;\qquad -I=O;\qquad -I\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow O\end{smallmatrix}$$

иодозосоединения иодоксисоединения

Реакции, в результате которых степень окисления элемента в одной из приведенных последовательностей изменяется слева направо, считаются *окислением*, справа налево — *восстановлением*. Окисление осуществляется под влиянием специфических реагентов, именуемых *окислителями*, восстановление — в результате воздействия реагентов, называемых *восстановителями*.

Из наиболее употребляемых окислителей следует упомянуть следующие: O_2 (в том числе в присутствии гетерогенного катализатора V_2O_5), O_3, MnO_2, $KMnO_4$, Cr_2O_3, $K_2Cr_2O_7$, $HClO_4$, HIO_4, H_2O_2, H_2O_2 $+FeCl_3$ (реактив Фентона), HNO_3, H_2SO_4, органические перекисные соединения (гидроперекиси и перекиси, гидроперекиси и перекиси кислот), нитробензен и др.

К числу наиболее важных восстановителей относятся: H_2+ катализатор (обычно гетерогенный), щелочные металлы и их амальгамы, растворы щелочных металлов в жидком аммиаке, Fe (восстановленное) $+HCl$, $Sn+HCl$, $SnCl_2$, H_2S, гидросульфиды и сульфиды (например, $NaHS$, $(NH_4)_2S$), HI, LiH, $LiAlH_4$, диборан (B_2H_6), $NaBH_4$, гидрохинон и другие многоатомные фенолы, а также аскорбиновая кислота.

2. РЕАКЦИИ, ИМЕЮЩИЕ СТАДИЮ ПЕРЕХОДА ЭЛЕКТРОНА

В первую очередь к таким реакциям следует отнести все примеры электрохимического восстановления и окисления, в случае которых имеет место непосредственный переход электронов от катода к восстанавливаемому субстрату или от окисляемого субстрата к аноду, сопровождающийся вторичными процессами (обычно переходом протонов).

В принципе электрохимически активными можно считать все способные восстанавливаться или окисляться структурные фрагменты органических соединений. Считается, что существует два типа механизмов электрохимического восстановления и окисления: прямой перенос электронов от электрода к субстрату или в обратном направлении, и окисление или восстановление под воздействием первичных продуктов катодной или анодной реакций. В качестве последних выступают соответственно атомарный водород и гидроксильные радикалы или атомарный кислород.

Не останавливаясь на электрохимических подробностях процессов окисления и восстановления, отметим вкратце лишь следующие общие положения.

Электроды, опущенные в водный раствор, на которые подана какая-то разность потенциалов, поляризуются. Вследствие этого электродный потенциал (катодный или анодный) становится больше, чем соответствующий равновесный электродный потенциал. Восстанавливаемый или окисляемый субстрат представляют собой деполяризаторы — переносчики тока.

Вследствие поляризации электродов возникает перенапряжение (катодное и анодное). С точки зрения протекания различных электрохимических реакций важны перенапряжения водорода на катоде и кислорода на аноде, от кторых зависят максимальные электродные потенциалы катода и анода, возможные для данного материала электродов в данной среде и при данной температуре. При максимальных потенциалах на катоде начинается выделение водорода, а на аноде — кислорода, и весь избыток электрической энергии, подаваемой на электроды, расходуется на электролиз воды.

Первичное электрохимическое восстановление или окисление путем прямого переноса электронов от катода к субстрату или от субстрата к аноду осуществляется с практически значимой скоростью только начиная с некоторого значения электродного потенциала. Для обратимых электрохимических окислительно-восстановительных реакций, которые в случае органических реакций являются скорее исключением, это значение должно быть близким к соответствующему нормальному электродному потенциалу. При более положительных потенциалах происходит окисление восстановленной формы, при более отрицательных — восстановление окисленной формы соответствующего субстрата.

В случае необратимых электрохимических реакций, обычных для органических соединений, потенциалы восстановления или окисления также имеют в определенном приближении (для данной среды, температуры и электрода) характерное для каждого субстрата значение, но они уже не равны нормальным окислительно-восстановительным потенциалам.

Чем выше катодный потенциал восстановления данного органического соединения, тем труднее оно восстанавливается. Более высокие анодные потенциалы окисления соответствуют труднее окисляемым соединениям. Поэтому возможности электрохимического восстановления лимитируются перенапряжением водорода, а электрохимического окисления — перенапряжением кислорода. Поскольку и то и другое в значительной степени зависит от материала электродов, то для более трудно восстанавливаемых соединений следует брать материал катода, характеризующийся большим перенапряжением водорода (цинк, ртуть), для трудно окисляемых — материал анода с большим перенапряжением кислорода (гладкая платина, золото).

Электроокисление и электровосстановление могут быть использованы как в препаративных (электросинтез), так и аналитических целях. Электросинтез можно вести при постоянной плотности тока, причем значения катодного (или анодного) потенциала могут существенно пре-

высить значение, необходимое для восстановления (или окисления) данного соединения или определенной функциональной группы этого соединения. Чтобы при такой методике сохранить селективность восстановления или окисления, следует подбирать материал катода или анода с перенапряжением водорода или кислорода, лишь несколько отличающимся от потенциала окисления или восстановления субстрата. Такой подбор материала электрода не позволяет катодному или анодному потенциалу повыситься настолько, чтобы могли идти нежелательные побочные реакции восстановления или окисления других функциональных групп субстрата или присутствующих примесей, для которых значение потенциала восстановления или окисления выше, чем для вещества (группы), восстановления или окисления которого добиваются.

Этого же можно добиться, осуществляя электросинтез при постоянном катодном (в случае восстановления) или анодном потенциале (при окислении).

Аналитическое применение электровосстановления и электроокисления основано на полярографической методике. Каждое способное к восстановлению органическое соединение характеризуется, при достаточно высокой концентрации проводящего фона, определенной для данной среды и температуры величиной *потенциала полуволны* $E_{1/2}$. Эти потенциалы, как и упомянутые выше потенциалы восстановления и окисления, во многих случаях в существенной мере зависят от pH среды. Однако при постоянстве условий они служат полезной качественной характеристикой каждой способной к восстановлению группы в данном соединении *.

Восстанавливаемую группу можно рассматривать как реакционный центр, а остальную часть молекулы как заместитель. При таком подходе нетрудно установить, что для электровосстановления или окисления сохраняют силу все приведенные выше общие положения о зависимости свободной энергии реакции или активации от природы заместителя, вплоть до применимости уравнений типа Тафта — Гаммета. Поскольку при полярографическом восстановлении заряд реакционного центра становится более отрицательным, электроотрицательные заместители увеличивают значение потенциала полуволны полярографического восстановления **, т. е. потенциал становится менее отрицательным.

Аналогичные положения верны для потенциалов полуволн полярографического окисления.

При электрохимическом восстановлении от катода к субстрату переходит некоторое количество электронов. Столько же протонов отбирается субстратом от среды (молекул H_2O или ионов H_3O^+). Электрохимическое окисление связано с переходом от субстрата к аноду некоторого количества электронов и передачей растворителю (молекулам

* Следует иметь в виду, что потенциал полуволны пропорционален логарифму константы равновесия (для обратимых процессов) или константы скорости лимитирующей стадии (для необратимых процессов) окислительно-восстановительной реакции.

** Это верно, если потенциалопределяющая стадия соответствует электронному переходу.

H_2O или ионам OH^-) такого же количества протонов. В итоге происходит либо приобретение, либо потеря (отрыв) некоторого числа водородных атомов.

Таким образом, стадии перехода электронов чаще всего сопряжены с протолитическими стадиями, обеспечивающими электронейтральность продуктов восстановления или окисления. Если эти протолитические стадии предшествуют более медленному переходу электронов в виде быстрых равновесных стадий, то наблюдается специфический кислотный (для восстановления) или основный (для окисления) катализ. Если протолитическая стадия лимитирует скорость всего процесса, то имеет место общий кислотный или основный катализ для восстановления или окисления соответственно.

Приведем несколько примеров электрохимического восстановления и окисления.

Восстановление карбонильных соединений. Адсорбция карбонильных соединений на катоде обеспечивается наличием положительного заряда на карбонильном углероде, который может быть увеличен в результате протонирования карбонильного кислорода (кислотный катализ электрохимического восстановления). При подходе карбонильного углеродного атома к поверхности катода осуществляется одноэлектродный переход. Образовавшийся при этом анион-радикал или свободный радикал либо димеризуется, либо способен при более отрицательном электродном потенциале принять от катода еще один электрон, после чего следует стабилизация вследствие присоединения одного или двух протонов.

Восстановление альдегидов идет как в кислых, так и щелочных средах. В кислых средах в реакции участвует практически только протонированная форма, что обусловливает зависимость скорости и потенциала восстановления от pH

$$R{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}{-}H + H^+ \rightleftarrows R{-}\overset{\overset{\displaystyle \overset{+}{O}{-}H}{\|}}{C}{-}H \xrightarrow{\text{адсорбция на катоде}}$$

$$R{-}\overset{\overset{\displaystyle \overset{+}{O}{-}H}{\|}}{C}{-}H + e^- \longrightarrow R{-}\underset{\underset{\displaystyle H}{|}}{\overset{\overset{\displaystyle O{-}H}{|}}{C\cdot}}$$

$$2R{-}\underset{\underset{\displaystyle H}{|}}{\overset{\overset{\displaystyle O{-}H}{|}}{C\cdot}} \longrightarrow \begin{matrix} R{-}CH{-}OH \\ | \\ R{-}CH{-}OH \end{matrix}$$

$$R{-}\underset{\underset{\displaystyle H}{|}}{\overset{\overset{\displaystyle O{-}H}{|}}{C\cdot}} + e^- \longrightarrow R{-}\underset{\underset{\displaystyle H}{|}}{\overset{\overset{\displaystyle O{-}H}{|}}{C:^-}} \xrightarrow{+H^+} R{-}CH_2{-}OH$$

В собственно электрохимических стадиях участвуют частицы, адсорбированные на катоде.

В щелочной среде электронный переход осуществляется с участием адсорбированной на катоде нейтральной молекулы и в качестве первичного продукта образуется анион-радикал, спобный к димеризации или принятию, при более высоком катодном потенциале, второго электрона:

$$R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-H + e^- \longrightarrow R-\underset{\underset{\displaystyle H}{|}}{\overset{\overset{\displaystyle O:^-}{|}}{C^{\bullet}}} \xrightarrow{\text{димеризация}} \begin{matrix} R-CH-O:^- \\ | \\ R-CH-O:^- \end{matrix} \xrightarrow{+2H^+} \begin{matrix} R-CH-OH \\ | \\ R-CH-OH \end{matrix}$$

$$R-\underset{\underset{\displaystyle H}{|}}{\overset{\overset{\displaystyle O:^-}{|}}{C^{\bullet}}} \xrightarrow{+H^+} R-\underset{\underset{\displaystyle H}{|}}{\overset{\overset{\displaystyle O-H}{|}}{C^{\bullet}}} \xrightarrow{+e^-} R-\underset{\underset{\displaystyle H}{|}}{\overset{\overset{\displaystyle OH}{|}}{C}}:^- \xrightarrow{+H^+} R-CH_2-OH$$

Анодное окисление спиртов и альдегидов. При анодном окислении первичных спиртов образуются альдегиды, которые при более высоком анодном потенциале окисляются дальше в карбоксильные кислоты. Предложено несколько различных схем для механизма этих реакций, включающих прямые электронные переходы с последующим отрывом протонов, дегидратацию адсорбированных на аноде молекул спирта с образованием адсорбированного атомарного водорода, а также участие адсорбированного кислорода или переходных окислов, образующихся на платиновом аноде. В упрощенном виде эти процессы могут быть представлены следующей схемой:

$$R-CH_2-\ddot{O}H \xrightarrow{-e^-} R-CH_2-\overset{\cdot +}{\underset{\cdot\cdot}{O}}-H \xrightarrow{-H^+} R-CH_2-\underset{\cdot\cdot}{\dot{O}}: \xrightarrow{-e^-} R-CH_2-\underset{\cdot\cdot}{\overset{+}{O}}:$$

$$R-\underset{\underset{\displaystyle \overset{+}{:O:}}{|}}{\overset{\overset{\displaystyle H}{|}}{C}}-H + OH_2 \longrightarrow R-\overset{\overset{\displaystyle H}{|}}{C}=O + H_3O^+$$

$$R-\overset{\overset{\displaystyle H}{|}}{C}=\ddot{O}: \xrightarrow{-e^-} \left[R-\underset{+}{\overset{\overset{\displaystyle H}{|}}{C}}-\underset{\cdot\cdot}{\dot{O}}: \leftrightarrow R-\underset{\cdot}{\overset{\overset{\displaystyle H}{|}}{C}}-\underset{\cdot\cdot}{\overset{+}{O}}: \right] \xrightarrow{-H^+;\ +H_2O}$$

$$\longrightarrow R-\underset{\underset{\displaystyle OH}{|}}{\overset{\overset{\displaystyle H}{|}}{C}}-\underset{\cdot\cdot}{\dot{O}}: \xrightarrow{-e^-} R-\underset{\underset{\displaystyle OH}{|}}{\overset{\overset{\displaystyle H}{|}}{C}}-\underset{\cdot\cdot}{\overset{+}{O}}:$$

$$R-\underset{\underset{OH}{|}}{\overset{\overset{:\ddot{O}^{+}}{|}}{C}}-H + :OH_2 \longrightarrow R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OH + H_3O^{+}$$

Реакция Кольбе. Примером реакций, объединяемых понятием *анодная конденсация*, служит электролиз солей карбоксильных кислот:

$$R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O:^{-} - e^{-} \longrightarrow R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-\underset{\cdot\cdot}{\dot{O}}: \longrightarrow R\cdot + CO_2$$

$$2R\cdot \longrightarrow R-R$$

Вследствие распада (по механизму радикального выталкивания) карбоксилатного радикала, образующегося в результате одноэлектронного анодного перехода, получаются нестабильные алкильные свободные радикалы, которые тут же рекомбинируются, превращаясь в соответствующий алкан.

Наряду с катодным восстановлением стадия перехода электронов прямо к восстанавливаемому субстрату реализуется иногда и при восстановлении металлами, например, при восстановлении (гидрировании) двойных и тройных связей и ароматических систем коллоидными растворами щелочных металлов в жидком аммиаке:

$$2Na\cdot + -C\equiv C- \longrightarrow 2Na^{+} + -\overset{-}{\ddot{C}}=\overset{-}{\ddot{C}}- \xrightarrow{+2NH_3} -\overset{\overset{H}{|}}{C}=\overset{\overset{H}{|}}{C}- + 2NH_2^{-}$$

3. ОБРАТИМЫЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ СИСТЕМЫ

Из наиболее важных обратимых органических окислительно-восстановительных систем отметим следующие:

Система хинон — гидрохинон

$$\text{п-бензохинон} \underset{}{\overset{+2e^{-};\ +2H^{+}}{\rightleftharpoons}} \text{1,4-дигидроксибензен (гидрохинон)}$$

п-бензохинон 1,4-дигидроксибензен (гидрохинон)

Аналогичные обратимые системы существуют и для других хинонов и соответствующих им дигидроксильных производных.

Система тиол — дисульфид:

$$2R-SH \underset{}{\overset{-2e^-;\ -2H^+}{\rightleftarrows}} R-S-S-R$$

С биохимической точки зрения важен частный случай этой системы: равновесие цистеин — цистин:

$$\underset{\text{цистеин}}{2HOOC-\overset{NH_2}{\overset{|}{C}H}-CH_2SH} \overset{-2e^-;\ -2H^+}{\rightleftarrows} \underset{\text{цистин}}{HOOC-\overset{NH_2}{\overset{|}{C}H}-CH_2-S-S-\overset{NH_2}{\overset{|}{C}H}-COOH}$$

Триарилметильные системы. В таких растворителях, как безводный диметилсульфоксид, можно реализовать следующие простейшие обратимые электронные переходы:

$$Ar_3C^+ \overset{+e^-}{\rightleftarrows} Ar_3C\cdot \overset{+e^-}{\rightleftarrows} Ar_3C:^-$$

По этой схеме осуществляется окислительно-восстановительное равновесие стабильных свободных радикалов с соответствующими карбониевыми ионами, с одной стороны, и карбанионами, с другой стороны.

4. ГИДРИРОВАНИЕ И ДЕГИДРИРОВАНИЕ

Гидрированием или гидрогенизацией называют присоединение водорода к π-электронным системам — двойным и тройным связям, а также к ароматическим циклам. Эта реакция является частным случаем восстановления. Ее можно осуществить, применяя различные восстановители, упомянутые в первом разделе этой главы. Однако наибольшее практическое значение имеет использование молекулярного водорода в сочетании с гетерогенными катализаторами. Важнейшими катализаторами являются металлический никель и металлы группы платины, в первую очередь Pt и Pd. Особенно активно катализирует гидрирование пористый металлический никель, приготовленный по Ренею — путем обработки сплава Ni и Al щелочью, что приводит к растворению алюминия.

Дегидрирование, или дегидрогенизация, представляет собой реакцию, обратную гидрированию. Оно сводится к отщеплению водорода под воздействием тех же катализаторов, которые применяются при гидрировании. Согласно приведенной выше классификации дегидрирование должно быть отнесено к реакциям окисления.

В зависимости от парциального давления водорода и температуры равновесие может быть смещено в сторону либо гидрирования, либо дегидрирования.

В качестве характерных примеров можно привести следующие частные варианты гидрирования и дегидрирования.

При гидрировании двойных и тройных связей непредельные соеди-

нения превращаются в предельные:

$$-\overset{|}{C}=\overset{|}{C}- + H_2 \longrightarrow -\overset{|}{C}H-\overset{|}{C}H-$$

$$-C\equiv C- + H_2 \longrightarrow -CH=CH- \xrightarrow{+H_2} -CH_2-CH_2-$$

Гидрирование тройной связи, а также разных двойных связей в полиенах идет постадийно. Последовательные стадии гидрирования осуществляются с разной скоростью, вследствие чего зависимость расхода водорода от времени изображается ломаной линией, каждый отрезок которой соответствует гидрированию какой-либо одной из π-связей. Это обстоятельство позволяет использовать кинетические кривые гидрирования в аналитических целях — для установления числа двойных и тройных связей.

Каталитическое гидрирование ароматических соединений бензенового ряда осуществляется только целыми циклами. Частичное гидрирование ароматического цикла достигается при использовании в качестве восстановителя растворов щелочных металлов в жидком аммиаке. Каталитическое гидрирование ароматических систем с конденсированными циклами происходит постадийно, но только так, что каждая промежуточная ступень отличается от предыдущей на целое число ароматических циклов, без наличия двойных связей в неполностью гидрированных циклах. И в этом случае возможно частичное гидрирование при использовании растворов щелочных металлов в жидком аммиаке или раствора гексааммиаката кальция в эфире.

В результате гидрирования ароматических соединений образуются либо моно-, либо полициклические соединения алициклического ряда, либо соединения, содержащие как ароматические, так и алициклические циклы. Поскольку гидрирование является важным способом получения таких соединений, они называются иногда также гидроароматическими.

Каталитическое дегидрирование алициклов, приводящее к ароматическим соединениям, происходит довольно легко при повышенных температурах. Относительная легкость протекания этих реакций объясняется стабильностью ароматических циклов.

Укажем на следующие характерные примеры гидрирования и дегидрирования с исчезновением и появлением ароматических циклов:

$$C_6H_6 + 3H_2 \overset{Ni}{\rightleftharpoons} C_6H_{12}$$

$$C_6H_5OH + 3H_2 \longrightarrow C_6H_{11}OH$$

фенол циклогексанол

$$C_{10}H_8 \xrightarrow{+2H_2} C_{10}H_{12} \xrightarrow{+3H_2} C_{10}H_{18}$$

нафтален тетралин (сокращенное от тетрагидронафталина) декалин (сокращенное от декагидронафталина)

Гидрирование сопряженных двойных связей может идти по схеме 1,4-присоединения:

$$-CH=CH-CH=CH-+H_2 \rightarrow -CH_2-CH=CH-CH_2-$$

При каталитическом гидрировании карбонильных соединений и нитрилов образуются продукты восстановления:

$$-\overset{|}{C}=O+H_2 \rightarrow -\overset{|}{C}H-OH$$

$$-C\equiv N+2H_2 \rightarrow -CH_2-NH_2$$

Наступление равновесия гидрирования альдегида и дегидрирования первичного спирта эффективно катализируется металлической (восстановленной) медью:

$$-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H+H_2 \overset{Cu}{\rightleftarrows} -CH_2OH$$

Регулируя парциальное давление водорода, можно направлять эту реакцию в ту или другую сторону.

Реакциям гидрирования — дегидрирования аналогичны так называемые реакции диспропорционирования, идущие при контакте паров циклогексена и 1,3-циклогексадиена или их производных с катализаторами гидрирования при повышенных температурах. При этом происходит гидрирование одних молекул за счет дегидрирования других так, что образуется максимально возможное количество бензена или его производного:

Стабильность ароматического цикла обусловливает практически полную необратимость этих реакций, вследствие чего они называются также необратимым катализом.

5. МЕХАНИЗМЫ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

Механизмы неэлектрохимических окислительно-восстановительных реакций соответствуют тем или иным гомолитическим или гетеролитическим схемам, аналогичным рассмотренным в предыдущих главах. С некоторыми из таких реакций мы уже встречались. Так, например, аутоксидация является частным случаем общей схемы радикально-цепных реакций окисления за счет кислорода воздуха, включая

горение. Многие окислительно-восстановительные реакции, идущие в водных растворах или в аналогичных воде растворителях, сводятся к совокупности обычных гетеролитических стадий. Могут иметь место также стадии синхронного присоединения, например, в реакциях эпоксидации двойных связей гидроперекисями кислот или озонирования (см. раздел 2 главы XXVII). Поэтому исходя из механизма процессов нет каких-либо оснований выделять окислительно-восстановительные реакции в особый класс. И только недостаточная изученность их механизмов не позволяет пока охватить многие важные окислительно-восстановительные реакции при рассмотрении главных типов гетеролитических, гомолитических и синхронных механизмов.

В этом разделе в порядке иллюстрации приведенного положения дано несколько характерных примеров механизмов окислительно-восстановительных реакций.

Окисление по сложноэфирному механизму. При окислении спиртов или альдегидов манганово́й или хромовой кислотами или их аналогами в качестве промежуточных продуктов образуются соответствующие сложные эфиры. Схема окисления спиртов хромовой кислотой может быть представлена следующим образом:

$$\left.\begin{array}{l} R_2CHOH + H_2CrO_4 \rightleftarrows R_2CHOH_2^+ + HCrO_4^- \\ R_2CHOH_2^+ + {}^-{:}O-CrO_2OH \longrightarrow R_2CHOCrO_2OH + H_2O \end{array}\right\} A_{Alk}2$$

$$R_2CH-O-CrO_2OH + H^+ \rightleftarrows R_2CH-O-CrO(OH)_2^+$$

$$R_2C(H)-O-CrO(OH)_2^+ \;(+\,{:}OH_2) \longrightarrow R-\underset{R}{\overset{}{C}}{=}O + H_3O^+ + H_2CrO_3$$

Последняя стадия представляет собой кислотнокаталитическое элиминирование в системе $H-\overset{|}{\underset{|}{C}}-O-Y$.

Окисление альдегидов перманганатом идет по схеме:

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H \xrightleftharpoons{+H^+} R-\overset{\overset{+}{O}H}{\overset{\|}{C}}-H \xrightarrow{+MnO_4^-} R-\overset{OH}{\underset{H}{C}}-O-MnO_3 \;+\; {:}B(A{:}^-,\ H_2O{:}) \longrightarrow$$

$$\longrightarrow R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH + MnO_3^- + BH^+(AH,\ H_3O^+)$$

И в этом случае последняя стадия является реакцией типа E2.



Реакции, связанные с гидридным переходом. Многие окислительно-восстановительные реакции связаны с переходом гидридного иона $H:^-$ от восстановителя к окислителю. Доноры гидридных ионов могут рассматриваться в качестве нуклеофилов, выступающих в роли «антиподов» водородных кислот. Акцепторами гидридных ионов являются активные электрофильные центры. В некоторых системах отщеплению гидридного иона в качестве электроотрицательной уходящей группы способствуют отрицательно заряженные $+R$-заместители в соответствии со схемой выталкивания. Аналогично поведению протона в кислотноосновных реакциях гидридный ион также не способен существовать в растворе в свободном состоянии, а передается непосредственно от донора к акцептору.

В качестве типичного донора гидридных ионов можно привести алюмогидрид лития $AlH_4^- \; Li^+$. Восстановление карбонильных соединений этим реагентом сводится к нуклеофильному присоединению гидридного иона к карбонильной группе:

$$\mathrm{{>}C{=}O + H{-}AlH_3^-Li^+ \longrightarrow {>}C(O^-Li^+){-}H + AlH_3 \xrightarrow{+H_2O} {>}C(OH){-}H + Al(OH)_3 + 3H_2}$$

$NaBH_4$ реагирует аналогично AlH_4Li.

В качестве доноров гидридного иона могут выступать также различные органические соединения, обладающие свойствами восстановителей. В то же время их особо активными акцепторами являются ионы карбония. Так, при действии трифенилметилкарбониевого иона на циклогептатриен в результате гидридного перехода возникает ион тропилия

$$\text{циклогептатриен} + \overset{+}{C}(C_6H_5)_3 \longrightarrow \text{ион тропилия } (\oplus) + (C_6H_5)_3CH$$

Через гидридный переход осуществляется также реакция Канниццаро, т. е. превращение альдегида в соответствующий спирт и карбоксильную кислоту. Реакция катализируется щелочью и сводится к окислению одной молекулы альдегида за счет восстановления другой:

$$\mathrm{R{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}H + OH^- \longrightarrow R{-}C(OH)(O^-){-}H \underset{}{\overset{+OH^-}{\rightleftharpoons}} R{-}C(:O^-)(:O^-){-}H + H_2O}$$

$$\mathrm{R{-}C(:O^-)(:O^-){-}H + \overset{O}{\overset{\|}{C}}(H){-}R \longrightarrow R{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}O^- + R{-}CH_2{-}O^- \xrightarrow{+H^+} R{-}CH_2OH}$$

Осуществлению этой реакции содействует достаточно большая элек-

трофильность карбонильной группы альдегида. Поэтому она особенно характерна для ароматических альдегидов и формальдегида.

Реакции гидридного перехода — особенно наглядная иллюстрация того, что при желании все реакции между нуклеофилами и электрофилами можно рассматривать как окислительно-восстановительные. Нуклеофилы выступают при этом в качестве восстановителей, а электрофилы — окислителей. Как частное следствие, из этого вытекает, что присоединение протона следует считать окислением основания, а кислота, отдающая протон,— восстанавливается.

Восстановление водородом in statu nascendi и каталитическое гидрирование. Восстанавливающее действие металлов следует с точки зрения классических воззрений связать с образованием водорода при реакции металла с какой-либо кислотой (включая H_2O), который в момент выделения (in statu nascendi) особенно активен. Это становится понятным, если допустить, что в первый момент возникает атомарный водород, адсорбированный на поверхности металла и выступающий в роли восстанавливающего агента:

$$Me + H_3O^+ \longrightarrow Me^+ + H_2O + H\cdot$$

$$-\overset{|}{C}=O + 2H\cdot \longrightarrow -\overset{|}{C}HOH \qquad \text{и т. д.}$$

Аналогичный механизм наблюдается в случае электрохимического восстановления на катодах с низким перенапряжением водорода. Эту аналогию можно продолжить. Хотя, несмотря на огромные усилия, предпринятые в области изучения механизмов гетерогенно-каталитических реакций, отсутствуют сколько-нибудь надежные представления о всех деталях, очень правдоподобно предположение, что при каталитическом гидрировании на поверхности катализатора образуется адсорбированный (хемосорбированный) атомарный водород, за счет которого и идет реакция гидрирования. Таким образом, можно выделить широкий класс гетерогенных реакций, идущих за счет адсорбированного на поверхности металла атомарного водорода.

6. БРУТТО-СХЕМЫ НЕКОТОРЫХ РЕАКЦИЙ ОКИСЛЕНИЯ

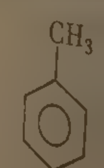
В этом разделе приводятся брутто-схемы реакций окисления, занимающих особо важное место в органической химии. Электрохимические варианты некоторых из них уже были рассмотрены выше.

Окисление спиртов и альдегидов. Первичные спирты относительно легко окисляются с образованием альдегидов, а вторичные — с образованием кетонов. Альдегиды легко окисляются в соответствующие карбоксильные кислоты

$$R-CH_2OH \longrightarrow R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H \longrightarrow R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$$

$$\begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!\!>CHOH \longrightarrow \begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!\!>C=O$$

В качестве окислителей можно применить $KMnO_4$ или бихромат калия в растворе серной кислоты (хромовая смесь). Эти реакции имеют препаративное значение.



Окисление алкильных производных ароматических соединений. Соединения типа Ar — R, где R — насыщенный или ненасыщенный углеводородный заместитель, окисляются так, что вся алифатическая цепь «сгорает» до образования H_2O и CO_2, за исключением углеродного атома, непосредственно примыкающего к ароматическому ядру. Этот атом углерода входит в состав возникающей в результате окисления карбоксильной группы. На промежуточных стадиях окисления обычно не возможно остановиться.

С препаративной точки зрения важно окисление метилзамещенных ароматических соединений до соответствующих карбоксильных кислот:

$$C_6H_5{-}CH_3 \xrightarrow{KMnO_4} C_6H_5{-}COOH$$

толуен — бензойная кислота

$$3\text{-}CH_3{-}C_5H_4N \xrightarrow{K_2Cr_2O_7} 3\text{-}HOOC{-}C_5H_4N$$

3-метилпиридин (β-пиколин) — 3-пиридинкарбоксильная кислота (никотиновая кислота)

При окислении толуена невозможно остановить реакцию на стадии образования бензилового спирта или бензальдегида. Однако эти соединения можно получить из толуена косвенным путем, производя предварительно фотохимическое галогенирование в боковой цепи с последующим гидролизом галогенпроизводного. Таким образом можно получить из толуена также бензойную кислоту:

$$C_6H_5CH_3 \xrightarrow[-HCl]{+Cl_2} C_6H_5CH_2Cl \xrightarrow{\text{гидролиз}} C_6H_5CH_2OH$$

хлористый бензил — бензиловый спирт

$$\downarrow -HCl,\ +Cl_2$$

$$C_6H_5CHCl_2 \xrightarrow{\text{гидролиз}} C_6H_5CHO$$

хлористый бензилиден — бензальдегид

$$\downarrow -HCl,\ +Cl_2$$

$$C_6H_5CCl_3 \xrightarrow{\text{гидролиз}} C_6H_5COOH$$

бензотрихлорид — бензойная кислота

Приведенные схемы иллюстрируют положение, что галогенирование эквивалентно окислению.

Получение α-гидроксикислот. Примыкающий к карбоксильной группе третичный атом углерода легко окисляется с образованием α-гидроксикарбоксильных кислот:

$$R-\overset{\overset{\displaystyle H}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle R'}{|}}{C}}-COOH \longrightarrow R-\overset{\overset{\displaystyle OH}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle R'}{|}}{C}}-COOH$$

Окисление двойных связей перманганатом. В нейтральной или слабо щелочной среде $KMnO_4$ окисляет двойную связь в соответствующую диольную группировку. При более интенсивном окислении (в щелочной среде) разрывается также и σ-связь, входящая в состав двойной связи. Возникают кетоны или альдегиды, причем последние окисляются дальше до карбоксильных кислот:

$$\begin{matrix} R-C-H \\ \| \\ R'-C-R'' \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} H \\ | \\ R-C-OH \\ | \\ R'-C-OH \\ | \\ R'' \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} R \quad H \\ \diagdown\diagup \\ C \\ \diagup\diagdown \\ HO \quad OH \\ + \\ HO \quad OH \\ \diagdown\diagup \\ C \\ \diagup\diagdown \\ R' \quad R'' \end{matrix} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \begin{matrix} R' \\ R'' \end{matrix}\!\!>C=O + R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-H \longrightarrow R-COOH$$

Эта реакция применялась раньше при установлении положения двойных связей в молекулах алкенов и полиенов. В настоящее время с этой целью предпочтительнее пользуются озонированием.

Озонирование π-связей. Образование озонида в результате синхронного 1,3-присоединения озона к двойной связи уже рассматривалось в разд. 2, гл. XXVII. При разложении озонида водой возникают альдегиды или кетоны, с промежуточным образованием их гидратных форм:

$$\begin{matrix} \diagdown\diagup \\ C \\ \| \\ C \\ \diagup\diagdown \end{matrix} + O_3 \longrightarrow \underset{\text{озонид}}{\begin{matrix} \diagdown\diagup \\ C-O \\ \diagup \quad | \\ O \qquad | \\ \diagdown \quad | \\ C-O \\ \diagup\diagdown \end{matrix}} \xrightarrow{+3H_2O} \begin{matrix} \diagdown\diagup \\ C \\ \diagup\diagdown \\ HO \quad OH \\ HO \quad OH \\ \diagdown\diagup \\ C \\ \diagup\diagdown \end{matrix} + H_2O_2$$

$$\longrightarrow \begin{matrix} \diagdown\diagup \\ C \\ \| \\ O \\ O \\ \| \\ C \\ \diagup\diagdown \end{matrix} + 2H_2O$$

По строению получающихся альдегидов и кетонов можно судить о строении исходного соединения:

$$\underset{\text{3-метил-2-пентен}}{(CH_3)(C_2H_5)C{=}CH{-}CH_3} \longrightarrow \underset{\text{метилэтилкетон}}{(CH_3)(C_2H_5)C{=}O} + \underset{\text{ацетальдегид}}{CH_3{-}CH{=}O}$$

$$\underset{\text{бензен}}{C_6H_6} \longrightarrow 3\ \underset{\text{гликосаль}}{H{-}C({=}O){-}C({=}O){-}H} \quad \text{и т. д.}$$

Концевая метиленовая группа $=CH_2$, которая при окислении перманганатом превращается в CO_2 и поэтому не может быть установлена путем анализа конечных продуктов, дает после разложения соответствующего озонида формальдегид, определение которого несложно.

Окисление ароматических углеводородов кислородом воздуха на контакте V_2O_5. V_2O_5 служит гетерогенным катализатором окисления ароматических углеводородов кислородом воздуха. Такое окисление бензена и нафталена используется в качестве промышленного метода получения малеинового и фталевого ангидридов:

$$C_6H_6 \xrightarrow[V_2O_5]{O_2} \underset{\text{малеиновый ангидрид}}{\begin{matrix} H{-}C{-}C({=}O) \\ \| \quad\quad \diagdown O \\ H{-}C{-}C({=}O) \diagup \end{matrix}}$$

$$C_{10}H_8 \xrightarrow[V_2O_5]{+O_2} \underset{\text{фталевый ангидрид}}{C_6H_4(CO)_2O}$$

Образование хинонов. Фенол и анилин относительно легко окисляются в *п*-бензохинон. Антрацен окисляется в антрахинон, фенан-

трен — в фенантрохинон, а последний в свою очередь в дифеновую кислоту:

OH → (K_2CrO_4) → O=(хинон)=O NH_2 → (MnO_2) → O=(хинон)=O

→ антрахинон

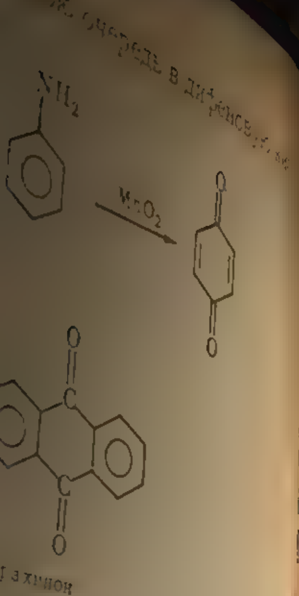
→ 9,10-фенантрохинон → 2,2-бифенилдикарбоксильная кислота (дифеновая кислота)

Окисление аминогруппы в нитрогруппу. Эту реакцию удается осуществить с использованием только немногих окислителей, поскольку большинство из них приводит к образованию хиноидных структур. Одним из таких селективных окислителей является гидроперекись трифторуксусной кислоты. Таким образом могут быть получены, например *о*- или *п*-динитробензены, которые в соответствии с правилами ориентации нельзя получить непосредственным нитрованием нитробензена:

$$C_6H_4(NH_2)(NO_2) \xrightarrow{CF_3C(=O)-OOH} C_6H_4(NO_2)_2$$

Восстанавливающие свойства альдегидов и сахаров. Легкая окисляемость альдегидной группы позволяет рассматривать альдегиды и их производные как типичные восстановители. Поскольку альдегидная группа входит в состав ряда моно- и полисахаридов, то и им присущи восстановительные свойства. Обнаружением восстановительных свойств пользуются в аналитических целях для подтверждения присутствия свободной альдегидной группы. С этой целью применяются так называемая *реакция серебряного зеркала* и восстановление двухвалентной меди до одновалентной.

Реакция серебряного зеркала заключается в восстановлении аммиачного раствора нитрата серебра (на самом деле в растворе присутствует



аммиачный комплекс серебра) до металлического серебра, осаждающегося в виде зеркала на стенках сосуда. Схематически это можно изобразить следующим образом:

$$R-C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow H\end{matrix} + AgO \longrightarrow R-C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow OH\end{matrix} + Ag$$

Восстановление двухвалентной меди до одновалентной осуществляется путем добавления испытываемого на восстанавливающие свойства субстрата к раствору реактива Фелинга, представляющего собой смесь $CuSO_4$ и кислого виннокислого калия в щелочной среде. Реакция идет по схеме:

$$R-C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow H\end{matrix} + 2Cu(OH)_2 \longrightarrow R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-OH + Cu_2O + 2H_2O$$

7. БРУТТО-СХЕМЫ НЕКОТОРЫХ РЕАКЦИЙ ВОССТАНОВЛЕНИЯ

Восстановление карбонильных соединений. При восстановлении карбонильной группы образуется гидроксильная группа. Альдегиды и кетоны восстанавливаются относительно легко в первичные и вторичные спирты соответственно. Сложные эфиры могут быть восстановлены при помощи амальгамы натрия:

$$R-COOR' \xrightarrow{Na} R-CH_2OH + R'OH$$

Карбоксильная группа устойчива к воздействию обычных восстанавливающих агентов, но все же может быть восстановлена с применением $LiAlH_4$.

Восстановление галогенидов. Сильные восстановители, например амальгама натрия, восстанавливают галогениды до соответствующих углеводородов. Такое же воздействие оказывает иодистоводородная кислота. Поэтому синтез галогенидов (например, электрофильное иодирование ароматического ядра) в присутствии HI не удается осуществить, поскольку образующийся галогенид тут же восстанавливается до углеводорода:

$$R-I + H-I \longrightarrow -R-H + I_2$$

Восстановление кетонов до пинаконов. Металлический Mg в присутствии добавки Hg_2Cl_2 восстанавливает кетоны так, что при этом происходит конденсация с образованием пинаконов:

$$2CH_3-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-CH_3 \xrightarrow{Mg} CH_3-\underset{\underset{\displaystyle CH_3}{|}}{\overset{\overset{\displaystyle OH}{|}}{C}}-\underset{\underset{\displaystyle CH_3}{|}}{\overset{\overset{\displaystyle OH}{|}}{C}}-CH_3$$

По конечному результату эта реакция аналогична электрохимическому восстановлению кетонов на катодах с низким перенапряжением водорода.

Восстановление нитрогруппы в кислой среде. При восстановлении нитросоединений металлическими Fe, Sn и т. д. или на катоде в кислой среде могут быть выделены промежуточные продукты, обозначенные на нижеследующей схеме:

$$\mathrm{Ar{-}NO_2} \longrightarrow \underset{\text{нитрозосоединение}}{\mathrm{Ar{-}NO}} \longrightarrow \underset{\text{арилгидроксиламин}}{\mathrm{Ar{-}NHOH}} + \underset{\text{ароматический амин}}{\mathrm{Ar{-}NH_2}}$$

При электрохимическом восстановлении невозможно выделить нитрозосоединение, поскольку оно восстанавливается при более низком катодном потенциале, чем исходное нитросоединение. Поэтому и при полярографическом восстановлении наблюдается одна четырехэлектронная волна, соответствующая переходу $\mathrm{Ar{-}NO_2 \rightarrow ArNHOH}$.

Восстановление нитросоединений в щелочной среде. При восстановлении посредством NaHS или $(NH_4)_2S$, либо на катоде в щелочной среде, образуются следующие промежуточные продукты:

$$\mathrm{Ar{-}NO_2} \longrightarrow \mathrm{Ar{-}N{=}O} \longrightarrow \mathrm{Ar{-}NHOH} \underset{}{\overset{+OH^-}{\rightleftarrows}} \mathrm{Ar{-}\ddot{N}^-{-}OH}$$

$$\mathrm{Ar{-}\ddot{N}^-{-}OH + Ar{-}N{=}O} \longrightarrow \mathrm{Ar{-}N(O^-){-}N(OH){-}Ar} \xrightarrow{-OH^-} \mathrm{Ar{-}\overset{+}{N}(O^-){=}N{-}Ar} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \mathrm{Ar{-}N{=}N{-}Ar} \longrightarrow \mathrm{Ar{-}NH{-}NH{-}Ar} \longrightarrow \mathrm{2\,ArNH_2}$$

Азоксисоединение образуется по механизму катализируемого щелочью нуклеофильного присоединения аниона $\mathrm{Ar{-}\ddot{N}^-{-}OH}$ к нитрозогруппе в качестве электрофила с последующим выталкиванием гидроксила.

Парциальное восстановление полинитросоединений. Определенные восстанавливающие агенты, например сульфиды и $SnCl_2$, способны восстанавливать в полинитросоединениях до аминогруппы только одну из нитрогрупп:

$$\text{1,3-}C_6H_4(NO_2)_2 \longrightarrow \text{3-}NO_2C_6H_4NH_2$$

$$\text{2,4,6-}(NO_2)_3C_6H_2CH_3 \longrightarrow \text{2-}NH_2\text{-4,6-}(NO_2)_2C_6H_2CH_3$$

Такое селективное восстановление называется *парциальным*

Восстановление ароматических диазосоединений. Соли диазония способны восстанавливаться либо с потерей азота, либо без. В первом случае диазониевая группа замещается на атом водорода. В качестве восстановителя может выступать этанол, причем результат реакции определяется гидридным переходом во второй стадии:

$$Ar{-}N_2^+ \longrightarrow Ar^+ + N_2$$

$$Ar^+ + H{-}\underset{CH_3}{\overset{H}{C}}{-}\ddot{O}H \longrightarrow Ar{-}H + CH_3{-}\overset{H}{C}{=}O + H^+$$

Механизм этой реакции не отличается от обычных процессов типа S_N1 с участием диазониевых ионов.

При восстановлении без потери азота (металлическим цинком, сульфитом натрия) образуется соответствующий арилгидразин:

$$Ar{-}\overset{+}{N}{\equiv}N \xrightarrow{+4H} Ar{-}\dot{N}H{-}NH_2 + H^+$$

Глава XXIX

ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ В КАЧЕСТВЕ КАТАЛИЗАТОРОВ

1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ОРГАНИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Многие органические вещества способны катализировать различные реакции. Все органические кислоты или основания могут служить в принципе катализаторами в общем кислотном или основном катализе. Органические лионий- или лиат-ионы участвуют в создании определенной кислотности — основности соответствующего неводного раствора, определяя тем самым скорость реакций, чувствительных к специфическому кислотному или основному катализу.

Участие в кислотном или основном катализе обычно не рассматривают как проявление каталитических свойств органических соединений. Говоря о катализе органическими соединениями, имеют в виду более специфическое участие их в формировании активированного состояния, чему обычно предшествует комплексообразование между катализатором и субстратом.

Помимо участия в обычном кислотно-основном катализе, наиболее типичная роль органических катализаторов связана с участием в реакции нескольких реакционных центров катализатора. Такой катализ называется *полифункциональным*. Наиболее яркие примеры полифунк-

ционального катализа относятся к действию ферментов. Ферментативный катализ представляет собой важнейшую область проявления каталитических свойств органических соединений. Из этого понятно, почему каталитическую активность других органических соединений, помимо ферментов, часто рассматривают с точки зрения моделирования тех или иных сторон ферментативного катализа.

Особо следует выделить такие случаи катализа, когда взаимодействие катализатора с субстратом согласно схеме реакции замещения приводит к образованию устойчивого промежуточного продукта, способного к дальнейшему превращению с одновременной регенерацией катализатора. Если как образование, так и разложение этого промежуточного продукта происходят существенно быстрее непосредственного образования конечных продуктов из исходного субстрата, имеет место катализ. Характерным примером такого катализа является рассматриваемый ниже нуклеофильный катализ.

С точки зрения природы элементарных актов даже в ферментативном катализе встречается не так много нового по сравнению с реакциями, рассмотренными в предыдущих главах. Поэтому не следует искать причины высокой эффективности полифункциональных катализаторов в каких-то особых элементарных стадиях. Одна из основных причин этой эффективности сводится к простому обстоятельству, рассмотренному в разделе 2 главы XXIII в связи с относительной легкостью образования полуацетальной формы моноз. Наличие двух или большего числа взаимодействующих реакционных центров в одной и той же молекуле приводит, с одной стороны, к снижению кинетического порядка реакции по сравнению с аналогичным взаимодействием между теми же реакционными центрами, но расположенными в разных молекулах. С другой стороны, внутримолекулярному взаимодействию сопутствует существенный выигрыш в энтропии активации, приводящий к скачкообразному повышению скорости. Этим и объясняется эффект полифункциональности: один полифункциональный катализатор, содержащий необходимые для катализа реакционные центры, всегда намного эффективнее соответствующего числа однофункциональных катализаторов, обладающих теми же самыми реакционными центрами, но в разных молекулах.

2. НУКЛЕОФИЛЬНЫЙ КАТАЛИЗ

Рассмотрим следующие реакции:

$$1)\ E{-}Y + Y'{:}^{\Delta-} \longrightarrow E{-}Y' + Y{:}^{\Delta-}$$

$$2)\ E{-}Y' + Y''{:}^{\Delta-} \longrightarrow E{-}Y'' + Y'{:}^{\Delta-}$$

$$3)\ E{-}Y + Y''{:}^{\Delta-} \longrightarrow E{-}Y'' + Y{:}^{\Delta-}$$

Если реакции 1 и 2 намного быстрее реакции 3, то нуклеофил $Y'{:}^{\Delta-}$ служит катализатором превращения E—Y в E—Y″. Для этого требуется, чтобы $Y'{:}^{\Delta-}$ был более нуклеофильным, чем $Y''{:}^{\Delta-}$, а —Y′— более электроотрицательной уходящей группой, чем —Y.

Приведем несколько конкретных примеров нуклеофильного катализа.

Катализ карбоксилатными анионами гидролиза ангидридов кислот:

$$1)\ R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-O-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-R+R'COO:^{-}\longrightarrow R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-O-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-R'+RCOO:^{-}$$

$$2)\ R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-O-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-R'\xrightarrow{+H_2O}RCOOH+R'COOH$$

Первая стадия идет быстрее, чем нейтральный гидролиз водой, поскольку нуклеофильность анионов $R'COO:^{-}$ выше, чем у H_2O. Вторая стадия быстрее нейтрального гидролиза исходного ангидрида, если $R'COOH$ более сильная кислота, чем $RCOOH$, в соответствии с правилом, согласно которому электроотрицательность уходящей группы $-Y$ тем больше, чем сильнее соответствующая кислота $Y-H$. В противоположном случае имеет место не катализ, а ингибирование, поскольку реакция 1 идет быстрее, а реакция 2—медленнее, чем нейтральный гидролиз исходного ангидрида. Так, например, гидролиз уксусного ангидрида катализируется формиатными ионами, но замедляется в присутствии пропаноатных или бутаноатных ионов.

Каталитическое действие третичных аминов на реакции производных кислот типа $R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-Y$. Общая схема этого катализа следующая:

$$1)\ R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-Y+R'_3N:\longrightarrow R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-\overset{+}{N}R'_3+Y:^{\Delta-}$$

$$2)\ R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-\overset{+}{N}R'_3+Y':^{\Delta-}\longrightarrow R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-Y'+R'_3N$$

В качестве катализаторов в этой реакции весьма эффективны ароматические гетероциклы, содержащие атом азота типа $\rangle N:$ например



пиридин   имидазол

и т. д. Так, пиридин катализирует гидролиз уксусного ангидрида. Детально изучен катализ гидролиза *п*-нитрофенилацетата имидазолом и его производными.

Особый интерес представляют внутримолекулярные варианты нуклеофильного катализа.

Гидролиз аниона ацетилсалициловой кислоты (аспирина):

$\xrightarrow{+H_2O}$ … $-OH$, $-C-O:^-$ $+\ CH_3COOH$

Гидролиз *n*-нитрофенил-γ-(4-индазолил)-бутаноата и аналогичных соединений:

$H_2O: + H-N$ … $O-C_6H_5-NO_2$ → $H_3O^+ + N$ … $\xrightarrow{-\,^-O-C_6H_4NO_2}$

→ $:N$ … $\xrightarrow{+H_2O}$ $H-N$ … → $H-N$ … $CH_2-CH_2-CH_2-COOH$

Участие имидазольного цикла, входящего в состав аминокислоты гистидина, в внутримолекулярном нуклеофильном катализе рассматривается как модель одного из аспектов действия гидролитических ферментов.

Катализ нуклеофильного замещения у *sp*³-углерода. В соответствии с вышеприведенной общей схемой можно осуществить также катализ реакций типа S_N2. Особый интерес при этом представляет случай, когда такое каталитическое замещение имеет место у асимметрического атома углерода, поскольку стадии как взаимодействия субстрата с катализатором, так и последующего образования конечного продукта сопряжены с обращением конфигурации у асимметрического углерода. В результате происходит двойное вальденовское обращение, приводящее в конечном счете к с о х р а н е н и ю к о н ф и г у р а ц и и исходного соединения.

Сказанное иллюстрируется схемой:

$$X'-\underset{X''}{\overset{X}{C}}-Y + Y':^{\Delta-} \longrightarrow Y'-\underset{X''}{\overset{X}{C}}-X' + Y:^{\Delta-}$$

D- *L-*

$$\underset{L-}{Y'-\overset{X}{\underset{X''}{C}}-X'} + Y'':^{\Delta-} \longrightarrow \underset{D-}{X'-\overset{X}{\underset{X''}{C}}-Y''} + Y':^{\Delta-}$$

где $Y':^{\Delta-}$ — катализатор, $Y'':^{\Delta-}$ — нуклеофил, осуществляющий итоговое замещение.

В качестве катализатора $Y':^{\Delta-}$ могут выступать также молекулы нуклеофильного растворителя. Избыток катализатора способен в таких случаях компенсировать его умеренную нуклеофильность, поскольку жесткая компонента нуклеофильности (основность) катализатора антибатна активности сопряженной с ним электроотрицательной уходящей группы —Y′. В связи с этим катализатору предъявляются до некоторой степени противоречивые требования — высокая нуклеофильность $Y':^{\Delta-}$ в первой стадии и большая кислотность кислоты H—Y′, указывающая на достаточную легкость замещения электроотрицательной уходящей группы —Y′ во второй стадии.

В качестве примера двойного вальденовского обращения можно привести взаимодействие спиртов с хлористым тионилом в диоксановом растворе:

$$\left.\begin{array}{l} 1)\ \underset{D-}{R-OH} + H^+ \rightleftarrows \underset{D-}{R-OH_2^+} \\ 2)\ \underset{D-}{R-OH_2^+} + :O\langle C_4H_8\rangle O \xrightarrow{S_N2} \underset{L-}{R-\overset{+}{O}\langle C_4H_8\rangle O} + H_2O \end{array}\right\} A_{Alk}2$$

$$3)\ Cl-\overset{O}{\overset{\|}{S}}-Cl + H_2O \rightleftarrows Cl-\overset{O:^-}{\underset{OH}{S}}-Cl + H^+$$

$$4)\ Cl-\overset{:O^-}{\underset{OH}{S}}-Cl + \underset{L-}{R-\overset{+}{O}\langle C_4H_8\rangle O} \xrightarrow{S_N2} \underset{D-}{R-Cl} + Cl-\overset{O}{\overset{\|}{S}}-OH + H^+ + O\langle C_4H_8\rangle O$$

Первая стадия взаимодействия с катализатором сама катализируется кислотой, которая генерируется за счет взаимодействия хлористого тионила со следами влаги, содержащимися в диоксане (стадии 3 и 5):

$$5)\ Cl-\overset{:O^-}{\underset{OH}{S}}-Cl \longrightarrow Cl-\overset{O}{\overset{\|}{S}}-OH + Cl:^-$$

Стадия 4 эквивалентна комбинации стадий 5 и 6:

$$6)\ Cl:^- + R-\overset{+}{O}\langle\text{(морфолиний)}\rangle O \rightarrow R-Cl + Cl-\overset{O}{\overset{\|}{S}}-OH + O\langle\text{(морфолин)}\rangle O$$

L- D-

3. ПОНЯТИЕ О ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНОМ КАТАЛИЗЕ

Полифункциональный катализатор содержит несколько реакционных центров, способных к синхронному или ступенчатому взаимодействию с реакционными центрами субстрата. О причинах особой эффективности такого катализа уже было сказано.

В качестве характерного примера полифункционального катализа можно привести ускорение карбоксильными кислотами ацилирования аминов ангидридами или галогенангидридами кислот:

$$R-NH_2 + R'-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Cl \rightleftharpoons R-\overset{+}{N}H_2-\underset{O:^-}{\overset{Cl}{C}}-R' \rightleftharpoons R-NH-\underset{OH}{\overset{Cl}{C}}-R'$$

I II

$$R''COOH + R-\overset{+}{N}H_2-\underset{O:^-}{\overset{Cl}{C}}-R' \rightarrow [R-NH\cdots H\cdots:O=C(R'')-O-H\cdots Cl-C(R')(O^-)] \rightarrow R'-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH-R + R''COOH + HCl$$

$$R''COOH + R-NH-\underset{OH}{\overset{Cl}{C}}-R' \rightarrow [R'-C(O-H\cdots:O=C(R'')-O-H\cdots Cl)(R-NH)] \rightarrow R'-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH-R + R''COOH + HCl$$

Этот катализ осуществляется в инертных апротонных растворителях, например в бензене. Карбоксильная кислота выступает одновременно как общий кислотный и общий основный катализатор, а сама реакция характеризуется циклическим синхронным механизмом, происходящим без промежуточной локализации зарядов.

Если R″COOH — достаточно сильная кислота, осуществляется полная передача протона аминному азоту (солеобразование):

$$R-NH_2 + R'-COOH \rightleftharpoons R-\overset{+}{N}H_3\cdots{}^-:O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R''$$

В таком случае наблюдается ингибирование реакции при достаточно больших концентрациях кислоты, так как равновесие протонирования амина сдвигается вправо. Это приводит к инактивации амина вследствие потери им нуклеофильных свойств.

По аналогии с карбоксильными кислотами, рассмотренную реакцию ацилирования катализируют также амиды кислот.

Если в качестве ацилирующего агента применять ангидрид карбоксильной кислоты, наблюдается автокатализ, поскольку каталитически активная карбоксильная кислота образуется в ходе реакции:

$$R-NH_2+R'-CO-O-CO-R' \longrightarrow R-NH-CO-R'+R'-COOH$$

Присутствие в одной молекуле каталитически активных основного (нуклеофильного) и кислотного центров моделирует действие ферментов в качестве общих кислотно-основных катализаторов.

4. ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ ДЕЙСТВИЯ ФЕРМЕНТОВ

Ферментами, или *энзимами*, называются катализаторы, обеспечивающие протекание всевозможных биохимических реакций в живых организмах. Все без исключения ферменты относятся к классу белков. В одних случаях ферментативная активность присуща простым белкам — протеинам, состоящим только из полипептидных цепей. Другие простые белки — апоферменты — проявляют каталитическую активность лишь в присутствии определенных органических промоторов, называемых *коферментами*. Встречаются среди ферментов также сложные белки, протеиды, состоящие из полипептидной части, соединенной с так называемой простетической группой, относящейся к другим классам соединений. Существуют ферменты, активные только в присутствии определенных ионов, обычно ионов металла, называемых *ионным кофактором*.

Отличительными чертами ферментов являются их исключительно высокая каталитическая активность и специфичность действия. Под специфичностью понимается резкая зависимость скорости реакции от особенностей строения субстрата. Помимо уже знакомых из предыдущих глав электронных и стерических характеристик субстрата важное значение в создании субстратной специфичности имеет фактор *субстратного связывания*. Он обусловлен определенной ориентацией молекулы субстрата за счет водородных связей и электростатического взаимодействия с ионными группами в составе молекулы фермента. Наряду с этим важное значение для субстратного связывания имеет так называемое гидрофобное взаимодействе между алкильными радикалами молекулы субстрата, с одной стороны, и гидрофобными участками молекулы фермента, образованными за счет алкильных заместителей в остатках таких аминокислот, как валин, лейцин и изолейцин.

Поскольку белки состоят из остатков L-аминокислот, то оптические антиподы субстрата, обладающего центрами асимметрии, образуют в процессе связывания разные диастереоизомеры. Этим обусловлена *стереоспецифичность* действия ферментов.

Каталитическая активность ферментов в качестве полифункциональных катализаторов может определяться следующими группами, входящими в остатки различных аминокислот.

1. Имидазольная группа остатка гистидина, обладающая основным (нуклеофильным) и кислотным центрами и способная существовать в виде двух таутомерных форм:

$$\begin{matrix}-NH-CH-CO- \\ | \\ CH_2-\text{(имидазол)}\;N: \\ \quad N^{+}-H\end{matrix} \rightleftarrows \begin{matrix}-NH-CH-CO- \\ | \\ CH_2-\text{(имидазол)}\;\overset{+}{N}-H \\ \quad N\end{matrix}$$

Эта группа может принимать участие в нуклеофильном катализе и в общем кислотно-основном катализе, образовывать водородные связи и координироваться с ионами металлов.

2. Гидроксильная группа остатка серина:

$$\begin{matrix}-NH-CH-CO \\ | \\ CH_2 \\ | \\ OH\end{matrix}$$

Сам по себе этот гидроксил характеризуется весьма низкой кислотностью. Однако в сочетании с основными центрами из других остатков аминокислот, с которыми возможно образование водородных связей, его активность может быть существенно повышена.

3. Аминогруппа остатка лизина способна выполнять несколько функций. При значениях pH, близких к 7, эта аминогруппа находится в протонированной форме и обусловливает наличие катионных групп в определенных участках молекулы фермента. Кроме того, в качестве нуклеофильного центра эта аминогруппа способна к реакциям присоединения с карбонильными производными, в том числе к образованию алд- и кетиминов, амидов кислот и т. д.:

$$\begin{matrix}-NH-CH-CO- \\ | \\ (CH_2)_4 \\ | \\ NH_3^+\end{matrix} \underset{}{\overset{+H^+}{\rightleftarrows}} \begin{matrix}-NH-CH-CO- \\ | \\ (CH_2)_4 \\ | \\ NH_2\end{matrix} \xrightarrow{+R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-X} \begin{matrix}-NH-CH-CO- \\ | \\ (CH_2)_4 \\ | \\ N=C-R \\ \quad | \\ \quad X\end{matrix}$$

или

$$\begin{matrix}-NH-CH-CO- \\ | \\ (CH_2)_4 \\ | \\ NH-C-R \\ \| \\ O\end{matrix}$$

4. Карбоксильные группы остатков аспарагиновой и глютаминовой кислот в нейтральных растворах диссоциированы и обеспечивают наличие в молекулах ферментов анионных групп, обладающих одновременно свойствами центров основности. Вследствие образования водородной связи с кислотной

группой $\rangle\overset{+}{N}-H$ пирролевого типа в имидазольном цикле гистидина указанные карбоксилатные группы способствуют повышению основности второго атома азота в этом цикле:

$$-NH-CH(CH_2-CO-O{:}^{-}\cdots H-\overset{+}{N}\text{(имидазольный цикл)}\ddot{N})-CO- \qquad \text{(остаток гистидина: }-NH-CH-CO-\text{)}$$

5. SH-Группы из остатков цистеина играют существенную роль как с точки зрения образования третичной * структуры молекулы фермента, так и в качестве групп, способных к кислотной диссоциации. При этом образуется центр нуклеофильности на атоме серы, способный к реакциям, например, с карбонильными производными:

$$-NH-\underset{\underset{S-H}{|}}{\underset{|}{CH(CH_2)}}-CO- \underset{\longleftarrow}{\xrightarrow{-H^+}} NH-\underset{\underset{S{:}^-}{|}}{\underset{|}{CH(CH_2)}}-CO \xrightarrow{+R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-X} NH-\underset{\underset{S-\overset{}{C}(=O)-R}{|}}{\underset{|}{CH(CH_2)}}-CO-$$

В механизме и кинетике всех ферментативных реакций имеются некоторые общие черты. В сильно упрощенном изложении они сводятся к следующему.

В ферментативной брутто-реакции различают стадии комплексообразования субстрата S с ферментом E и последующее за этим собственно каталитическое превращение субстрата в конечные продукты. На первой из этих стадий обеспечивается надлежащее связывание субстрата с ферментом, подготавливающее условия для действия фермента в качестве полифункционального катализатора в одной синхронной или нескольких последовательных каталитических стадиях. Это отражается упрощенной схемой:

$$S+E \underset{\longleftarrow}{\xrightarrow{\text{быстро}}} SE \xrightarrow{\text{медленно}} E+\text{Продукты}$$

При небольшой концентрации субстрата равновесие образования комплекса, именуемого *комплексом Михаэлиса*, сдвинуто влево, кон-

* Вторичная и третичная структуры белков связаны с пространственным расположением полипептидных цепей. Закручивание в так называемую α-спираль обусловливает появление вторичной структуры, а изгибание, переплетение и образование дополнительных связей между далеко отстоящими друг от друга участками спирали — третичной структуры.

центрация [SE] пропорциональна произведению [S]·[E] концентраций исходных субстрата и фермента и порядок реакции как по ферменту E, так и по субстрату S равен единице, при суммарном втором порядке. При достаточном избытке субстрата равновесие сдвинуто в сторону образования комплекса Михаэлиса и почти весь фермент связан в этом комплексе. Скорость реакции достигает при этом максимально возможной для данной концентрации фермента величины, равняясь скорости дальнейшего превращения комплекса Михаэлиса. Наблюдается нулевой порядок реакции относительно субстрата, дальнейшее повышение концентрации которого не влияет на скорость процесса.

Собственно каталитические стадии могут рассматриваться как сочетание внутримолекулярного полифункционального катализа с привлечением некоторых дополнительных реагентов из реакционной среды, например молекул воды. В итоге комплекс Михаэлиса превращается в конечные продукты и регенерированный свободный фермент, способный к следующему каталитическому циклу.

Все упомянутые процессы протекают в активном центре фермента, состоящего из той или иной комбинации рассмотренных выше активных групп, а также из гидрофобных участков и ионных зарядов. В первичной структуре полипептидной цепи компоненты активного центра могут располагаться в достаточном удалении друг от друга. Их пространственное сближение, необходимое для образования активного центра, обеспечивается вторичной и третичной структурами молекулы фермента. Согласно представлениям некоторых авторов формированию активного центра способствует также молекула субстрата, вызывая на стадии связывания изменения в пространственной ориентации некоторых участков полипептидных цепей.

Потеря специфики вторичной и третичной структур называется *денатурацией* белка. При этом активный центр фермента «демонтируется», что приводит к потере каталитической активности. Денатурация может быть вызвана добавкой концентрированного раствора электролита или органических растворителей, а также повышением температуры. Последнее обстоятельство обусловливает своеобразный ход температурной зависимости скорости ферментативных реакций. При умеренных температурах повышение температуры сопровождается, как обычно, увеличением скорости. Затем достигается максимум, после чего дальнейшее повышение температуры приводит в результате прогрессирующей денатурации фермента к падению скорости, вплоть до полного прекращения каталитической реакции.

Весьма характерной чертой ферментативного катализа является своеобразная зависимость скорости реакции от pH среды. Как уже было сказано выше, в формировании активного центра фермента могут принимать участие как основные, так и кислотные группы. Протонирование первых и кислотная диссоциация последних приводит к потере каталитической активности. Если осно́вная группа характеризуется более низким значением pK_a, чем кислотная, имеется некоторый интервал pH, обеспечивающий в достаточно высокой степени необходимое для катализа состояние обоих групп. При более высоких pH происходит постепенная диссоциация кислотной группы, а при более низ-

ких — протонирование основной. И то и другое приводит к постепенному уменьшению концентрации активной формы фермента и соответствующему падению скорости каталитической реакции. В результате зависимость скорости ферментативных реакций от pH имеет вид характерной колоколоообразной кривой с максимумом, соответствующим оптимальному для данного фермента значению pH. Из количественной характеристики обеих нисходящих ветвей указанной зависимости могут быть вычислены значения pK_a упомянутых основной и кислотной групп, на основании чего иногда пытаются уточнять их химическую природу.

Чрезвычайно характерной и важной особенностью ферментов является их инактивация под влиянием определенных ингибиторов. В качестве последних часто выступают соединения, по своему строению напоминающие субстраты соответствующих ферментов*. Различают *конкурентные* и *неконкурентные*, *обратимые* и *необратимые ингибиторы*.

Конкурентные ингибиторы связываются в том же активном центре, что и субстраты, предотвращая взаимодействие фермента с субстратом уже на стадии связывания. При этом образуются комплексы, аналогичные комплексам Михаэлиса, но не способные к дальнейшим превращениям, или реагирующие очень медленно. В итоге фермент выводится из строя.

Неконкурентные игибиторы также склонны к комплексообразованию с ферментом, однако происходит это не в самом активном центре, а где-то в непосредственной его близости. Это не мешает связыванию субстрата. В то же время строение активного центра оказывается настолько нарушенным, что каталитическая активность либо резко понижается, либо теряется совсем.

Как конкурентные, так и неконкурентные игибиторы могут быть обратимыми и необратимыми. Первые характеризуются равновесным комплексообразованием, вследствие чего при снижении концентрации ингибитора активность фермента восстанавливается. Вторые связываются с ферментом с образованием столь устойчивых комплексов, что их диссоциация с регенерацией свободного фермента практически исключена.

Если в качестве обратимого ингибитора выступает один из продуктов данной ферментативной реакции, возникает обратная связь: более интенсивное протекание ферментативной реакции создает условия для понижения ее скорости. Наоборот, понижение концентрации этого конечного продукта способствует увеличению скорости его возникновения. Получается автоматическая регуляция концентрации указанного конечного продукта в неравновесной системе.

Конкретизация представлений о механизме действия каждого отдельного фермента является исключительно трудной задачей. Для этого необходимо предварительное установление не только первичной, но также вторичной и третичной структур фермента. Последнее достигается обычно применением рентгеноструктурного анализа. В итоге создается подробная трехмерная модель молекулы фермента. Увязы-

* Субстратами фермента называют соединения, превращения которых катализируются этим ферментом.

вая полученные данные о взаимной ориентации различных групп с результатами изучения кинетики в зависимости от строения субстрата и от pH среды, а также кинетики взаимодействия фермента с ингибиторами, можно сделать выводы о строении активного центра и механизме его функционирования. Тем не менее, полученная таким образом схема не лишена элементов гипотетичности. Не удивительно, что для большинства ферментов решение всех этих проблем далеко от завершающей стадии и в литературе встречаются самые разнообразные и часто противоречащие друг другу схемы.

Одним из наиболее хорошо изученных ферментов является α-химотрипсин, катализирующий гидролиз пептидных и сложноэфирных связей и входящий в число ферментов, вырабатываемых поджелудочной железой *. Сопоставляя данные, полученные всеми вышеупомянутыми методами, позволившими построить детальную пространственную модель этого белка, выявить все основные кинетические закономерности и с большой степенью достоверности локализовать основные группы активного центра, можно представить сравнительно правдоподобную схему, отражающую механизм действия этого фермента.

В качестве характерного для α-химотрипсина брутто-процесса взят гидролиз этилового эфира N-ацетилфенилаланина:

$$CH_3\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-NH-\overset{\overset{\displaystyle C_6H_5}{|}}{CH}-COO-C_2H_5 \xrightarrow{+H_2O} CH_3\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-NH-\overset{\overset{\displaystyle C_6H_5}{|}}{CH}-COOH+C_2H_5OH$$

Строение активного центра представлено следующей схемой:

NH — CO — CH(CH_3—CH—C_2H_5) Изол-16
(pK_a≈7) NH_3^+ (⇄ NH_2 + H^+)
O:⁻ — C=O — CH_2 — CH—NH— — CO Асп-194
Асп-102: —NH—CH—CO—, CH_2, C=O, O:⁻ ········ H—$\overset{+}{N}$ (имидазол) N: ········ H—O—CH_2—CH Сер-195 (NH, CO)
(N—H) ↕ $+H^+$ (pK_a≈5)
—NH—CH—CH_2, CO Гис-57

гидрофобный „мешок"

гидрофобный „мешок" для связывания фенильной группы субстрата

центр специфического связывания амидной группы субстрата

---

* Эта железа вырабатывает непосредственно химотрипсиноген, который активируется другим гидролитическим ферментом, трипсином, превращаясь в α-химотрипсин.

Асп 102

—NH—CH—CO—

CH_2

C=O

O:⁻ ········ H—N⁺ ⟨imidazole⟩ N: ······ H—O—CH_2—CH Сер-195

C_2H_5O—C=O

Гис-57 —NH—CH—CH_2

CO

CH

CH_2 NH

CO

CH_3

гидрофобное связывание

специфическое связывание

комплекс Михаэлиса

→

—NH—CH—CO—

CH_2

C—O

O—H

:N ⟨imidazole⟩ N⁺ H O—CH_2—CH

C_2H_5—O—C—O:⁻

—NH—CH—CH_2

CO

CH

CH_2 NH

CO

CH_3

$\xrightarrow{-C_2H_5O:^-}$

II

→ :N ⟨imidazole⟩ N⁺—H

O—CH_2—CH

C=O CO

CH

CH_2 NH

CO

CH_3

ацилированный фермент

$\xrightarrow[-H^+]{+H_2O}$

III

—NH—CH—CO

CH_2

C=O

O—H ······ :N ⟨imidazole⟩ N⁺—H ······ :O—CH_2—CH

H—O—C—O:⁻ CO

—NH—CH—CH_2

CO

CH

CH_2 NH

CO

CH_3

IV

↓

CH_2

CH_3 CO—NH—CH—COOH + Свободный фермент

Номера у символов остатков аминокислот указывают на их положение в полипептидной цепи. Видно, что в первичной структуре белка они расположены далеко друг от друга.

Функция аммониевой группы Изол-16 (концевая аминокислота) заключается в электростатическом взаимодействии с карбоксилатной группой Асп-194, вследствие чего происходит вытягивание полипептидной цепочки из глубины молекулы и гидроксильная группа Сер-195 попадает в непосредственную близость с атомом азота имидазольного кольца Гис-57. Эта структура нарушается, если аммониевая группа в Изол-16 депротонируется, что обусловливает инактивацию фермента при высоких значениях pH.

Для катализа необходим основный центр на атоме азота имидазольного цикла в Гис-57. Этот центр исчезает при протонировании, вызывая инактивацию фермента при низких pH.

Связывание субстрата и синхронный сдвиг электронов при общем кислотно-основном катализе, приводящем к превращению комплекса Михаэлиса в ацилированную форму фермента, и последующая стадия деацилирования могут быть представлены следующей схемой (см. стр. 433).

Превращение комплекса Михаэлиса в конечные продукты осуществляется в две макроскопические стадии. Первая из них (I) приводит к образованию ацилированного фермента (стадия ацилирования), вторая (стадия деацилирования) завершается образованием конечных продуктов реакции и молекулы свободного фермента (IV).

Обе названные стадии связаны с промежуточным образованием продукта присоединения к карбонильной группе субстрата. Взятые вместе, они представляют собой нуклеофильный катализ с участием в качестве нуклеофильного центра катализатора кислородного атома гидроксильной группы Сер-195.

Заслуживает внимания роль Асп-102 (запрятанного в гидрофобный «мешок» и не способного поэтому отдавать свой протон молекуле растворителя H_2O), который образует в сочетании с имидазольным циклом Гис-57 систему, выступающую в роли проводника протона. Этим обеспечивается как общий основный катализ на стадии ацилирования, так и общий кислотный катализ на стадии деацилирования фермента. Механизм всей реакции в целом может быть охарактеризован как нуклеофильный катализ, первая стадия которого ускоряется общим основным, а вторая — общим кислотным катализом.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Аддитивности принцип 23, 24, 63, 165—172, 189 сл., 199 сл., 215
Азокрасители 208
Азулен 72, 110
Активированный комплекс 227
Алканы 100, 177, 183
Алкены 101, 177, 183
Алкилы 100, 104
Алкины 101, 177, 183, 249, 250, 354
Алкоголиз 345
Аллен 102
Аллильная перегруппировка 300, 301
Аллильные системы 45, 46
Альдаровые кислоты 158
Альдегиды 126, 127, 341—343, 347
Альдимины 279, 343, 349, 371
Альдозы 151 сл.
Альдоксимы 343, 349
Альдоновые кислоты 157, 158
Амидины 141
Амиды кислот 140, 248, 249
Аминокислоты 159—161, 278
Аминосахара 155, 156
Аминоспирты 227
Амины 137, 138, 177, 183
Аммониевые ионы четвертичные 138
Аммонолиз 346
Ансольвокислоты 265, 365
Антиподы оптические 17
Анти-форма 190, 355
Антрацен 73
Ароматичность циклов 64—74
Арсины 145
Асимметрический атом углерода 18, 19, 151
Аскорбиновая кислота 157
Ассоциированные жидкости 182
Ауксохромы 207
Аутоксидация 387, 388
Ацетали 147, 368
Ацетилен 102
Аци-форма 279, 350
Ацетоуксусный эфир 378

Белки 161, 427
Бензен 26, 64, 68, 173
Бензол — см. Бензен
Биполярные ионы — см. Цвиттер-ионы
Бифенил 110
Бутадиен 50, 173
трет-Бутилхлорид 295

Валентность 8, 9
Валентные
— орбитали 33
— состояния 36, 37
— электроны 33
Вальденовское обращение 305
Виниловые эфиры 324, 354
Винилогия 351
Взаимодействие заместителей
— индукционное 60, 192, 238
— резонансное 48, 193 сл., 234, 238
— стерическое 88, 163, 228, 233
Взаимодействие кислотно-основное 236 сл., 280
Водородная связь 75, 182, 295
— — внутримолекулярная 76, 185, 246
Волновое уравнение 29
Вращение
— заторможенное 79
— свободное 11
— стерические препятствия 83
Восстановители 403
Восстановление
— альдегидов 406, 419
— ароматических диазосоединений 421
— галогенидов 419
— карбонильных соединений 419
— кетонов 419
— нитросоединений 420
— полинитросоединений 420

Гаммета—Брауна уравнение 234
Гаммета—Тафта уравнение 233, 234
Галогенангидриды кислот 139
Галогениды 119
Галогенирование фотохимическое 385
Гекситы 156
Гексозы 153

Гетерогенный катализ — см. Катализ гетерогенный
Гетероциклические соединения 65, 89, 112—118
Гибрид резонансный 48, 49
Гибридизация орбиталей 36—38
Гидразиды кислот 141
Гидразоны 343, 349
Гидратная форма альдегидов и кетонов 341
Гидридный
— ион 282, 413
— переход 282, 413
Гидрирование каталитическое 409—411, 414
Гидроароматические соединения 110
Гидроксиальдегиды 150 сл.
Гидроксикетоны 150 сл.
Гидроксикислоты 147, 148, 157
Гидролиз
— кислотный 363, 364, 369, 370
— нейтральный 345
— щелочной 345, 349
Гиперконъюгация 60, 174, 175
Гликозиды 155
Гликоли 121
Глицерины 121
Глюкоза 152, 154, 369
Гриньяра реактив 344

Дегидрирование каталитическое 409—411
Дезоксисахара 155, 156
Делокализации энергия 66
Делокализация связей, зарядов и спинов 47
Депсиды 150
Диазоаминобензен 355
Диазогидраты (*син-* и *анти-*) 355
Диазометан 384, 395
Диазония ионы и соли — см. Диазосоединения ароматические
Диазосоединения
— алифатические 57, 353, 354, 373, 374
— ароматические 330, 353, 356
Диастереоизомерия 19, 20, 21, 152—154
Диеновый синтез 396, 397
Дикетопиперазины 161
Дипольные моменты 186 сл.
Дисперсия молекулярной рефракции 201
Диссоциация
— гетеролитическая 223, 287 сл.
— гомолитическая 223, 381
Дисульфиды 143

Енолизация 399
Енолы 240, 241

Жесткость нуклеофилов и электрофилов 281,282

Заместителей постоянные 85 сл., 229 сл.
— — индукционные 85—87
— — резонансные 86—88
— — стерические 88
Заместители 90, 99
— акцепторные 52, 53
— донорные 52, 54
Заместитель стандартный 85, 231
Замещение
— гомолитическое (радикальное) 223, 385, 390
— нуклеофильное 223, 287, 304—308
— нуклеофильное в ароматическом ядре 356—358, 372
— электрофильное 223, 315—318
— электрофильное в ароматическом ядре 326—340
Заряды дробные 52, 57, 58

Изомеризация 273, 301, 302
Изомерия 13 сл.
— геометрическая 15, 190
— оптическая 18, 19, 84, 151
— положения 14
— углеродного скелета 13
— электронная 43 сл.
Изотопный обмен 302—304
Изоэлектронные замещения 69, 70
Изокинетическая и изоравновесная зависимости 227
Имидолы 141
Инден 70
Индикаторы кислотно-основные 209
Индол — см. Инден
Индукционный эффект 57 сл., 172
Ионные пары 267 сл., 289, 314

Карбамид 140, 347
Карбанионы 210, 250, 251, 409
Карбены 384, 392, 393
Карбоксильные кислоты 129—134, 177, 183
Карбоксильных кислот
— — амиды 140
— — ангидриды 139
— — анионы 130, 136
— — галогенангидриды 139
— — производные 139 сл.
— — сложные эфиры 136, 137, 183, 370
— — соли 130, 136
Карбония ионов
— — взаимодействие с нуклеофилами 295—298
— — карбокислотность 298—300
— — перегруппировки 300—302
Карбония ионы 211, 262, 263, 288, 319, 409
Карбоновые кислоты — см. Карбоксильные кислоты
Карбоциклические соединения 89, 107, 109

Катализ
— гетерогенный 400
— нуклеофильный 422—426
— общий кислотно-основной 433
— полифункциональный 422, 426
— ферментативный 427—434
Катализаторы органические 421 сл.
Кетали 147, 368
Кетены 127, 128, 351
Кетимины 279, 349
Кетозы 153
Кетоксимы 343, 349
Кетоны 126—129
Кислотность
— карбокислот 249—253
— карбоксильных кислот 241—246
— растворителей 266
— спиртов 240
— сульфоновых кислот 246
— тиолов 248
— фенолов 241
— фосфоновых кислот 247
Кислотности функций 272, 273
Кислотный катализ 358 сл.
— — общий 361, 373
— — специфический 360
Кислоты
— апротонные 265, 374, 375
— жесткие 281, 282
— мягкие 281, 282
— сопряженные основаниям 235
Комплексообразование 265, 267, 329, 330, 374, 375
Конденсация
— альдольная 369, 370, 376
— Клайзеновская 377
Константы
— кислотности — основности 336
— равновесия 226
— скорости 227
Конформации 78 сл.
— в циклических системах 82, 83
Колебания
— валентные 215
— деформационные 215
Копланарность 48
Красители 208
Корреляционные уравнения 228—235, 239
Ксантогенаты 397
Кумулированные двойные связи 101

Лактамы 159
Лактиды 149
Лактоны 149
Линейность свободных энергий (ЛСЭ) 231

Мезомерия 47 сл. (см. также Резонанс)
Мезомерные моменты 194 сл.
Мезо-форма 20, 21
Металлорганические соединения 146, 315, 318
Металлоцены 71
Миграция заместителей 301, 302, 372, 400
Микроскопической обратимости принцип 368
Модели
— атомные 9, 32 сл., 63
— квантовохимические 30 сл.
— стереохимические 63
Моносахариды 150 сл.
Мутаротация 369
Мягкость нуклеофилов и электрофилов 281, 282

Нафтален 70, 174
Нафталин — см. Нафтален
Нитрилы 141, 349
Нитрозамиды 380
Нитроловые кислоты 354
Нитроний-ион 327
Нитросоединения 250, 279, 336, 354, 420
Номенклатурные системы 98, 99
Нуклеофильное содействие внутримолекулярное 291, 292
Нуклеофильность остаточная 225, 286
Нуклеофилы 224, 280—283

Озон 395
Озонирование 395, 416
Окиси 125
Окисление
— алкилпроизводных ароматических соединений 415
— альдегидов 407, 414
— аминогруппы 418
— ароматических углеводородов 417
— двойных связей 416
— спиртов 407, 414
Окисления степень (элементов) 402, 403
Окислигели 403
Оксимы 342, 343
Орбиталей перекрытие 38, 39
Орбитали
— атомные 31 сл.
— вакантные 33, 34
— гибридные 36, 37
— заполненные 33
— молекулярные 40—42, 46, 66 сл., 205 сл.
Ортокислоты 139, 376
Ортоэфиры 139
Оснований тип зарядности 272
Основания
— вторичные 253, 263, 264
— жесткие 281
— мягкие 262
— ониевые 254 сл.
— π- 262

Основность
— алкенов 262
— амидов кислот 256
— аминов 255, 256
— галогенидов 354
— оксониевых оснований 258
— растворителей 266 сл.
— фосфинов 255
Основный катализ
— общий 361
— специфический 360

Пентиты 156
Пентозы 153
Перегруппировка
— аллильная 300
— Бекмановская 372
— бензиловая 380
— *Клайзена* 400
— *Курциуса* 401
— пинаколиновая 372
Перегруппировки внутримолекулярные 300, 301, 372, 400, 401
Перекиси 384, 388
Пикрил хлористый 358
Пикриновая кислота 358
Пиранозы 153, 154
Пиридин 65
Пиримидин 65
Пиролиз 383, 384
Пиррол 70, 249
Поликонденсация 339
Полимеризация 325, 390
Полипептиды 161
Полисахариды 158
Положения
— аксиальные 83
— мета- 110
— орто- 110
— пара- 110
— транс- 16, 22, 23
— цис- 16, 22, 23
— экваториальные 83
Полуацетали 147, 325, 342, 368
Полукетали 147, 325, 342, 368
Поляризуемость
— анионного центра 238
— молекул 198 сл.
— реакционного центра 283
— среды 234
Полярность
— молекул 186 сл.
— среды 234, 295
Присоединение
— гомолитическое 223, 389—391
— нуклеофильное 223, 340—355
— электрофильное 223, 319—326
Простые эфиры 125

Радикалы 102—104
— свободные — см. Свободные радикалы
Радиус
— ковалентный 63
— ван-дер-ваальсов 63
Растворителей
— классификация 266
— общая кислотность 266
— общая основность 266
Рацемат 19
Рацемизация 19, 289
Реагентов классификация 224
Реакции
— азосочетания 330
— алкилирования ароматических соединений 329
— ацилирования ароматических соединений 329
— брутто 220, 221
— восстановления 401, 419, 420
— галогенирования ароматических соединений 327
— гетеролитические 223
— гидратации альдегидов и кетонов 341, 367, 368
— гомолитические 223
— дегидратации 365
— декарбоксилирования 379
— диазотирования 353
— Дильса — Альдера 396
— диспропорционирования 411
— *Зандмейера* 356
— *Канниццаро* 413
— классификация 220 сл.
— *Кольбе* 408
— конкуренция 224, 313
— *Кучерова* 322
— механизм 220
— нитрования ароматических соединений 327
— окислительно-восстановительные 222, 401 сл.
— синхронные 223, 391—401
— скорость 220
— сульфирования ароматических соединений 328
— электрохимического восстановления и окисления 403—408
— элиминирования 298 сл., 308, 397, 398
— этерификации 365, 370
Реакционная серия 228, 229
— — стандартная 231
Реакционный центр 229
Резонанс 47 сл., 77, 78, 173
— неполярный 49, 173
— полярный 51, 174
Резонанса энергия 49, 173
Резонансная стабилизация 228
Рефракция молекулярная 199 сл.

Свободная энергия
— — активации 227
— — реакции 226
Свободные радикалы 211, 224, 382, 384, 409
Связей
— классификация 74—77
— кратность 9, 39
— ионности степень 74
Связи химические 8
— — акцепторно-донорные 75, 77
— — дробные 25, 26, 45
— — ионные 75
— — ковалентные 38—40
— — неполярные 75, 176
— — полярные 58, 75—77
— — семиполярные 75
— — целочисленные 8, 40
Связи гликозидные 155
Семикарбазид 343
Семикарбазоны 343, 349
Силаны 145
Силоксаны 146
Симметрия молекул 17
Син-форма 190, 355
Скелет углеродный 10, 11, 89
Скелетоводороды 90, 91
Сложные эфиры 136
Сольватация
— неспецифическая 228, 234, 295
— специфическая 228, 234, 295
Сопряжение 47 сл. (см. также Резонанс)
Сопряженные
— кислоты и основания 235
— положения 56
Состояние
— активированное 221, 227
— возбужденное 44, 205
— исходное 227
— конечное 227
— основное 29, 205
— синглетное 384
— триплетное 384
Спектры
— инфракрасные 212 сл.
— колебательные 212 сл.
— электронные 204 сл.
— ядерного магнитного резонанса (ЯМР) 216 сл.
Спин электрона 32
— — дробный 45
Спинов компенсация 38
— — частичная 48, 51
Спирты 119 сл., 156, 177, 183
Стабилизация частиц 228
Стадии
— макроскопические 221
— элементарные 220, 221
Статистическая поправка 245, 333
Стереоизомерия 16 сл., 151 сл.
— в циклических системах 22
Стереоспецифичность 312, 397
Стереохимическая гипотеза 16, 21—23
Стерические препятствия 83, 233, 348
— — резонансу 197
Стерическое благоприятствование 233
Структура каноническая 45
Структуры предельные 45
— — ковалентно несвязанные 58, 59, 61, 62
Сульфамиды 381
Сульфиды 143
Сульфиновые кислоты 143
Сульфокислоты — см. Сульфоновые кислоты
Сульфоксиды 143
Сульфоновые кислоты 143, 373
Сульфоны 143
Сульфохлориды 373

Таутомерия 273—279
— амидинная 276
— амидо-имидольная 275
— анионотропная 301
— дикетонов 278
— карбокислот 278, 279
— кето-енольная 278, 366
— кетокислот 278
— лактим-лактамная 275
— нитро-изонитро 279
— прототропная 273
— тион-тиольная 276
— хиноксимная 276
Тафта уравнение 231—236, 239
Теория
— радикалов 6
— типов 6
— химического строения 6, 8 сл.
Тетраэдрическая модель атома углерода 18
Тетриты 156
Тетрозы 153
Тиоальдегиды 143
Тиокетоны 143
Тиокислоты 248
Тиолы 143
Тиофен 70
Тропилия катион 68, 69, 413

Углеводороды 89
— алифатические 99, 100—107
— алициклические 107—109
— ароматические 109—112
Углы валентные 62
Угольной кислоты производные 140, 141
Уроновые кислоты 157
Уходящая группа
— — свободно-радикальная 224
— — электроотрицательная 224, 281—283

Уходящая группа электроположительная 225, 280—282, 283—285

Фенантрен 73, 74
Фенолокислоты 147, 148
Фенолы 212 сл.
Ферроцен 71
Фриделя—Крафтса катализатор 329
Фосген 140, 330
Формулы структурные 9—13
— — перспективные 22, 154
Фосфиновые кислоты 145
Фосфины 145
Фосфоновые кислоты 145
Фотолиз 285
Фруктоза 154
Функциональные группы 90, 91—97
Функциональные производные 90, 91—97, 118 сл.
Фуран 65, 70
Фуранозы 153, 154

Характеристические частоты 214
Химические сдвиги ЯМР 216 сл.
Хинолин 70
Хиноны 127—129
Хлороформ 120, 380
Хромофоры 206—211
Хюккеля правило 67

Цвиттер-ионы 277
Цепные реакции 385—389
Цианиды — см. Нитрилы
Циклоалканы 107, 177, 183
— бициклические 108
— моноциклические 107
Циклобутадиен 65, 68, 69
Циклогексан 82, 83
Циклооктатетраен 65, 66, 68
Циклопентадиенильный анион 68, 69, 70
Циклопропенильный катион 67, 68
Циклы 11, 13
— конденсированные 109, 110
— напряженные 22, 172

Экзальтация
— дисперсии молекулярной рефракции 201
— молекулярной рефракции 199
— удельной рефракции 201
Электроотрицательность
— атомов 53
— заместителей 57 сл.
— реакционного центра 237
Электрон неспаренный 33, 43
Электрона модель 28 сл.
Электронная пара неподеленная 33
Электронное облако 30
Электронные слои 31
Электронные смещения 52
Электрофильность остаточная 225, 286, 304
Электрофилы 224, 283—285
Энергия
— индукционного взаимодействия 172, 173
— напряжения циклов 171, 172
— нулевых колебаний 163, 164, 213
— резонансного взаимодействия 173, 175
— связей 167, 168
Энтальпия
— атомизации 162
— образования 162 сл.
— реакции 226
Этилен 102

ОГЛАВЛЕНИЕ

Стр.

Предисловие 3

Введение 5

ЧАСТЬ I. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ И ПОНЯТИЯ ТЕОРИИ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ

Глава I. **Классическая теория строения** 8

1. Концепция о целочисленности химических связей 8
2. Отражение главных структурных особенностей классическими структурными формулами 10
3. Явление изомерии в органической химии 13
4. Стереоизомерия и стереохимическая гипотеза 16
5. Недостатки классической теории строения 23

Глава II. **Электронные представления в теории строения и электронные структурные формулы** 27

1. Квантовомеханические основы теории строения молекул 27
2. Ограниченность концепции о целочисленности связей 42
3. Понятие о резонансе (мезомерии, сопряжении) 47
4. Электроотрицательность групп и индукционный эффект 57
5. Гиперконъюгация 60
6. Связь между валентными состояниями атомов и пространственным строением молекул 62
7. Понятие об ароматичности циклов. Правило $4n+2$ 64
8. Классификация химических связей 74
9. Некоторые методологические проблемы 77

Глава III. **Основы конформационного анализа** 78

1. Конформации в системах с открытой цепью 78
2. Конформации в циклических системах 82
3. Стерические препятствия свободному вращению 83

Глава IV. **Количественная характеристика свойств заместителей** 85

ЧАСТЬ II. ОСНОВЫ КЛАССИФИКАЦИИ И НОМЕНКЛАТУРЫ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Стр

Глава V. Классификация (систематика) органических соединений . . . 89

1. Общие принципы 89
2. Классификация скелетоводородов 91
3. Классификация по признаку функциональных групп 91

Глава VI. Основы номенклатуры органических соединений 98

1. Общая характеристика существующих номенклатурных систем . . . 98
2. Номенклатура алифатических углеводородов 99
3. Номенклатура алициклических углеводородов 107
4. Номенклатура ароматических углеводородов 109
5. Номенклатура гетероциклических соединений 112
6. Номенклатура функциональных производных 118
7. Классификация и номенклатура соединений со смешанными функциями 146

ЧАСТЬ III. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Глава VII. Энергия образования органических соединений 162

1. Общие элементарные понятия об энергетических характеристиках молекул 162
2. Энергия нулевых колебаний 164
3. Проблема энергий связей и взаимодействий типа 1—3 или 1—4 . . . 165
4. Метод аддитивных групповых вкладов 168
5. Энергетический эффект индукционного взаимодействия 172
6. Энергетические эффекты резонансных взаимодействий 173
7. Аддитивность теплот испарения и аддитивные групповые вклады для жидкого состояния 175

Глава VIII. Температура плавления и кипения 176

1. Температура плавления 176
2. Температура кипения 182

Глава IX. Полярность и поляризуемость органических молекул 186

1. Дипольные моменты 186
2. Молекулярная рефракция 198

Глава X. Спектральные характеристики органических молекул 204

1. Электронные спектры 204
2. Колебательные спектры 212
3. Спектры ядерного магнитного резонанса 216

ЧАСТЬ IV. РЕАКЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Глава XI. Классификация реакций 220

1. Понятие о механизме реакций. Элементарные и брутто-реакции . . . 220
2. Классификация органических реакций 222
3. Классификация реагентов 224
4. Общая схема протекания химических реакций 225

Стр.

5. Факторы, определяющие константы равновесия и скорости реакций . . 226

6. Количественный учет влияния строения реагентов и среды на константы скорости и равновесия 228

Глава XII. **Кислотность и основность органических соединений** 235

1. Определение понятий «кислота» и «основание» 235
2. Типы органических кислот и общие закономерности зависимости кислотности от строения 237
3. O—H-Кислоты 239
4. S—H-Кислоты 248
5. N—H-Кислоты 248
6. C—H-Кислоты (карбокислоты) 249
7. Типы органических оснований и общие закономерности зависимости основности от строения 253
8. Аммониевые и фосфониевые основания 255
9. Оксониевые основания. Отклонения от бренстедовской схемы кислотно-основного взаимодействия 258
10. π-Основания 262
11. Вторичные основания 263
12. Взаимодействие органических оснований с апротонными кислотами 265
13. Зависимость кислотности — основности от среды 266
14. Понятие о кислотности и основности среды 271

Глава XIII. **Прототропные таутомерные равновесия** 273

1. Понятие о таутомерии 273
2. Таутомерные системы, быстро достигающие равновесия 275
3. Таутомерия карбокислот 278

Глава XIV. **Важнейшие нуклеофилы и электрофилы и соответствующие им уходящие группы** 280

1. Гетеролитические реакции как процессы с участием обобщенных кислот и оснований 280
2. Важнейшие нуклеофилы и соответствующие им электроотрицательные уходящие группы 281
3. Важнейшие электрофилы и соответствующие им электроположительные уходящие группы 283
4. Реагенты, состоящие из электроотрицательной и электроположительной уходящих групп, соединенных друг с другом 285
5. Примеры использования таблиц 56 и 57 286

Глава XV. **Гетеролитическая диссоциация** 287

1. Лимитирующая стадия реакций типа S_N1 287
2. Влияние строения реагента (субстрата) на гетеролитическую диссоциацию 290
3. Гетеролиз молекул (ионов), содержащих заряженные группы . . . 292
4. Влияние растворителя на скорость гетеролиза 294

Стр.

Глава XVI. **Реакции ионов карбония** 295

1. Взаимодействие ионов карбония с нуклеофилами 295
2. Реакции ионов карбония в качестве карбокислот. Элиминирование типа E1 и конкуренция между реакциями S_N1 и E1 298
3. Аллильная перегруппировка 300
4. Перегруппировка путем миграции заместителей 301
5. Формальные α- и β-миграции атомов водорода и механизм изотопного обмена водорода 302

Глава XVII. **Бимолекулярное нуклеофильное замещение и отщепление** . . 304

1. Атака типа S_N2 на атом sp^3-углерода 304
2. Возможные варианты реакций типа S_N2 305
3. Влияние строения субстрата, природы нуклеофила и растворителя на скорость и равновесие реакций типа S_N2 307
4. Реакции типа E2 308
5. Конкуренция процессов типа S_N1, E1, S_N2 и E2 313
6. Сложность механизмов нуклеофильного замещения и элиминирования 313

Глава XVIII. **Электрофильное замещение у sp^3-углерода** 315

1. Механизмы S_E1 и S_E2 315
2. Некоторые варианты электрофильного замещения у sp^3- углерода . 315
3. Нуклеофильная сольватация металлорганических соединений. Реактив Гриньяра 318

Глава XIX. **Электрофильное присоединение к кратной связи между атомами углерода** 319

1. Первая стадия реакции 319
2. Наиболее важные частные случаи электрофильного присоединения . 320
3. Электрофильное присоединение к енолам, енолятным ионам и виниловым эфирам 324
4. Электрофильное присоединение к сопряженным двойным связям . . 325
5. Препаративное применение реакций электрофильного присоединения к кратным C—C-связям 326

Глава XX. **Реакции электрофильного замещения в ароматическом ядре** . . 326

1. Общая схема реакции 326
2. Наиболее важные частные случаи электрофильного замещения . . . 327
3. Влияние заместителей и гетероатомов в ароматическом ядре на электрофильное замещение 331
4. Некоторые реакции, свойственные активированному ароматическому ядру 339

Глава XXI. **Нуклеофильное присоединение к полярным π-связям** 340

1. Присоединение к карбонильной группе и возможные последующие стадии 340
2. Нуклеофильное присоединение к альдегидам и кетонам 341

Стр.

3. Нуклеофильная атака на ангидриды и галогенангидриды карбоксильных кислот, их сложные эфиры, амиды и другие аналогичные производные 345
4. Относительная электрофильность карбонильных соединений . . . 346
5. Реакции нуклеофильного присоединения к алдиминам и кетиминам и их производным 349
6. Щелочной гидролиз нитрилов 349
7. Нуклеофильное присоединение к кратной углерод-углеродной связи 350
8. Реакции нуклеофильного присоединения к кетенам 351
9. Реакции нуклеофильного присоединения к азотистой кислоте и к N_2O_3 352
10. Нуклеофильное присоединение к алкинам 354
11. Нуклеофильное присоединение к диазониевым ионам 355

Глава XXII. **Реакции нуклеофильного замещения в ароматическом ядре** . 356

1. Реакции типа S_N1 с солями диазония 356
2. Бимолекулярные реакции нуклеофильного замещения в ароматическом ряду 357

Глава XXIII. **Кислотный и основный катализ в органической химии** . . . 358

1. Общие принципы 358
2. Кислотный катализ нуклеофильного замещения 362
3. Реакции спиртов и карбоксильных кислот с галогенангидридами . . 367
4. Кислотно-каталитическая равновесная гидратация альдегидов и кетонов. Образование полуацеталей и ацеталей 367
5. Реакция типа $A_{Ac}2$ 370
6. Кислотно-каталитические внутримолекулярные перегруппировки . 372
7. Другие случаи кислотного катализа 372
8. Некоторые типы основно-каталитических реакций 375

Глава XXIV. **Гомолитическая диссоциация** 381

1. Общая характеристика 381
2. Равновесная гомолитическая диссоциация 382
3. Пиролиз 383
4. Фотолиз 385

Глава XXV. **Радикальное замещение** 385

1. Фотохимическое галогенирование 385
2. Зависимость скорости радикального замещения у атома водорода от строения субстрата 385
3. Образование металлорганических соединений из галогенида и металла 387
4. Аутоксидация 387
5. Цепное хлорирование в присутствии дихлорамидов карбоксильных или сульфоновых кислот 389

Глава XXVI. **Гомолитическое присоединение** 389

1. Присоединение к кратной связи 389
2. Свободнорадикальная полимеризация 390
3. Свободнорадикальное замещение в ароматическом ядре 390

Глава XXVII. **Реакции с синхронным механизмом** 391

1. Общая характеристика 391
2. Синхронные реакции присоединения к кратной связи 392
3. Синхронное пиролитическое *цис*-элиминирование 397
4. Синхронное нуклеофильное замещение атома водорода в α-положении пиридина 399
5. Енолизация и восстановление кетонов под воздействием реактива Гриньяра 399
6. Перегруппировки с циклическим синхронным механизмом 400

Глава XXVIII. **Реакции окисления и восстановления** 401

1. Условное определение понятий окисления и восстановления 401
2. Реакции, имеющие стадию перехода электрона 403
3. Обратимые органические окислительно-восстановительные системы . 408
4. Гидрирование и дегидрирование 409
5. Механизмы окислительно-восстановительных реакций 411
6. Брутто-схемы некоторых реакций окисления 414
7. Брутто-схемы некоторых реакций восстановления 419

Глава XXIX. **Органические соединения в качестве катализаторов** 421

1. Общая характеристика органических катализаторов 421
2. Нуклеофильный катализ 422
3. Понятие о полифункциональном катализе 426
4. Основные принципы действия ферментов 427

Предметный указатель 435

ПАЛЬМ ВИКТОР АЛЕКСЕЕВИЧ

Введение в теоретическую органическую химию

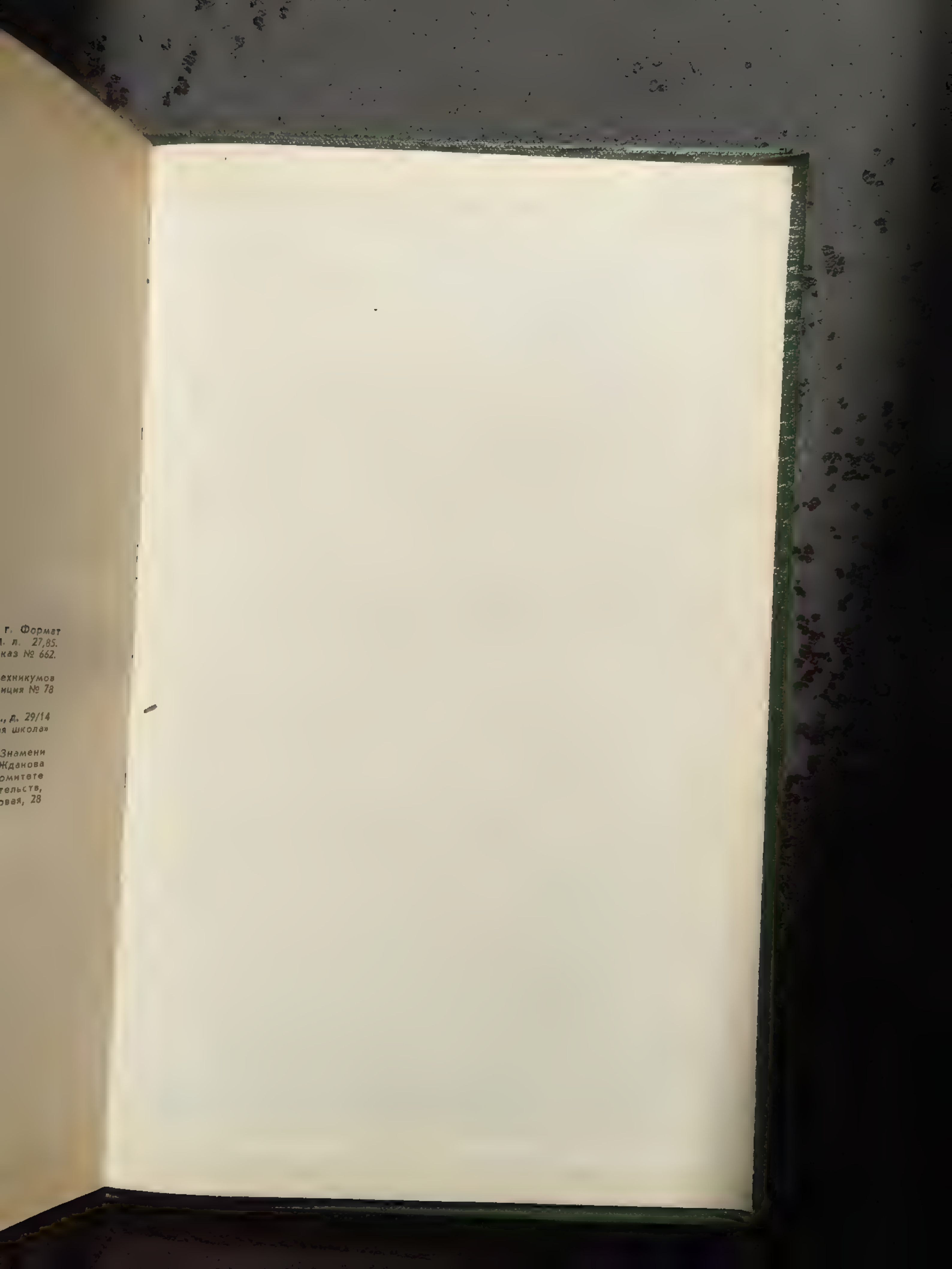
Редактор Бородина А. В.
Художник Валетова Г. Е.
Художественный редактор Бабикова В. П.
Технический редактор Киселева Г. Г.
Корректор Кожуткина В. В.

Сдано в набор 9/VII-73 г. Подписано к печати 3/I-74 г. Формат $60\times90^1/_{16}$ Бум. тип. № 2. Объем 28 печ. л. Уч.-изд. л. 27,85. Изд. № Хим-465. Тираж 18 000. экз. Цена 1 р. 20 к. Заказ № 662.

План выпуска литературы для вузов и техникумов издательства «Высшая школа» на 1974 г. Позиция № 78

Москва, К-51, Неглинная ул., д. 29/14
Издательство «Высшая школа»

Ордена Трудового Красного Знамени
Первая Образцовая типография имени А. А. Жданова
Союзполиграфпрома при Государственном комитете
Совета Министров СССР по делам издательств,
полиграфии и книжной торговли. Москва, М-54, Валовая, 28



г. Формат
. л. 27,85.
каз № 662.
ехникумов
иция № 78
., д. 29/14
я школа»
Знамени
Жданова
омитете
тельств,
овая, 28



1 р. 20 к.
ИЗДАТЕЛЬСТВО
МОСКВА

ВВЕДЕНИЕ

В ТЕОРЕТИЧЕСКУЮ ОРГАНИЧЕСКУЮ ХИМИЮ

THE BEST OF

CERRONE



